

SÉRIE A, N° 353

N° D'ORDRE : 377

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Edouard HEBERLEIN

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Etude du β -naphtoyl-acétate d'éthyle.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le juillet 1937, devant la Commission d'examen.

— 8 JUIL 1937

Président : M^{me} RAMART-LUCAS.

Examineurs : $\left\{ \begin{array}{l} \text{M. E. DARMOIS.} \\ \text{M. H. GAULT.} \end{array} \right.$

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

—
1937

SÉRIE A, N° 333

N° D'ORDRE : 377

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Edouard HEBERLEIN

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Etude du β -naphtoyl-acétate d'éthyle.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le juillet 1937, devant la Commission d'examen.

Président : M^{me} RAMART-LUCAS.

Examineurs : { M. E. DARMOIS.
 { M. H. GAULT.

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	FREUNDLER.	MARCHIS.
	A. FERNBACH.	AUGER.	VESSIOT.
	Emile PICARD.	BLAISE.	PORTIER.
	LÉON BRILLOUIN.	DANGEARD.	MOLLIARD
	GUILLET.	LESPIEAU.	LAPICQUE.
	PÉCHARD.		

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . .	T	Chimie biologique.	ROBERT-LÉVY . . .	T	Physiologie comparée.
M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN	T	Chimie générale.	Henri VILLAT . . .	T	Mécanique des fluides et applications.
Emile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Ch. JACOB	T	Géologie.
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	P. PASCAL	T	Chimie minérale.
H. ABRAHAM . . .	T	Physique.	M. FRÉCHET . . .	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure	E. ESCLANGON . . .	T	Astronomie.
A. COTTON	T	Recherches Physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY . .	T	Physique générale.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ . .	T	Zoologie.	PAUTHENIER . . .		Physique (P. C. B.).
LÉON BERTRAND .	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE	T	Théories physiques.
E. RABAUD	T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
M. GUICHARD . . .		Chimie minérale.	P. JOB		Chimie générale.
Paul MONTEL . . .	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE		Physique du Globe.
P. WINTREBERT .	T	Anatomie et histologie comparées.	PRENANT		Zoologie.
L. BLARINGHEM .	T	Botanique.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSCQ . . .	T	Biologie maritime.	BOHN		Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	COMBES	T	Physiologie végétale.
C. MAUGUIN . . .	T	Minéralogie.	GARNIER	T	Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY .	T	Pétrographie.	PÉRÈS		Mécanique des fluides.
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	LAUGIER	T	Physiologie générale.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT		Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH . .	T	Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT		Physique.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
E. DARMOIS . . .		Enseignement de Physique.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE . . .	T	Physique Générale et Radioactivité.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).	GROZE		Recherches Physiques.
L. DUNOYER . . .		Optique appliquée.	DUPONT	T	Théories chimiques
A. GUILLIERMOND	T	Botanique.	LANQUINE		Géologie.
M. JAVILLIER . . .		Chimie biologique.	VALIRON		Mathématiques générales.
L. JOLEAUD		Paléontologie.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
			MILLOT		Zoologie (P. C. B.).
			F. PERRIN		Théories physiques.
			VAVON		Chimie organique.
			G. DARMOIS . . .		Calcul des Probabilités et Physique mathématique.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MON MAÎTRE

MONSIEUR A. WAHL

Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers

*Témoignage de ma respectueuse et pro-
fonde gratitude.*

A MES CHERS PARENTS

*Témoignage de ma plus profonde affec-
tion filiale.*

Ce travail de doctorat a été effectué sous la haute direction de M. le Professeur André Wahl dans son laboratoire de chimie tinctoriale au Conservatoire National des Arts et Métiers à Paris. Nous lui exprimons nos plus chaleureux remerciements pour nous avoir aidé de ses judicieux conseils et de sa grande expérience pendant nos recherches.

Nous remercions également M. Henri Wahl, chef de travaux, qui nous a apporté une aide précieuse pendant toute la durée de ce travail, et aussi M. Ringeissen, préparateur aux Arts et Métiers.

Contribution à l'Étude du β - naphtoyl - acétate d'éthyle

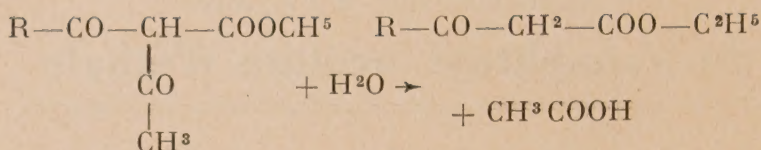
INTRODUCTION

La chimie organique comprend peu de composés dont l'importance atteint celle des éthers β -cétoniques par suite de l'immense variété de dérivés auxquels ils peuvent donner naissance.

Cependant, si l'on en excepte l'éther acétylacétique lui-même, l'éther benzoylacétique et les dérivés substitués de ce dernier, les éthers acylacétiques sont d'une préparation relativement difficile. En effet, en ce qui concerne les éthers aliphatiques, la condensation de l'éther acétique avec ses homologues supérieurs n'est réalisable que dans des conditions qui ont été établies par M. A. Wahl (1). Les rendements s'améliorent avec le poids moléculaire croissant de l'éther qui est amené à réagir sur l'éther acétique.

C'est en raison de ces difficultés qu'on a imaginé un grand nombre de procédés qui permettent d'en réaliser la synthèse. Ainsi on peut préparer d'abord les éthers acylacétylacétiques en traitant l'éther acétylacétique sodé par un chlorure d'acide et décomposer le dérivé C acylé après l'avoir séparé du dérivé O acylé :

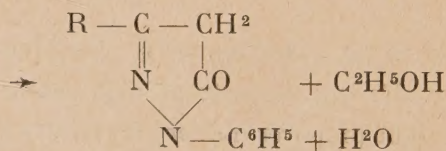
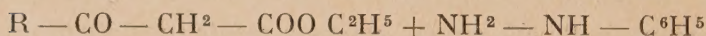
(1) A. Wahl, *Annales de Chimie et de Phys.* (8) 23 (1911), 545.



Bouveault et Bongert (1) ont fait l'étude de cette réaction en 1902. Les organomagnésiens ont permis à Blaise (2) de réaliser une méthode de synthèse des éthers β -cétoniques à partir des éthers cyanacétiques.

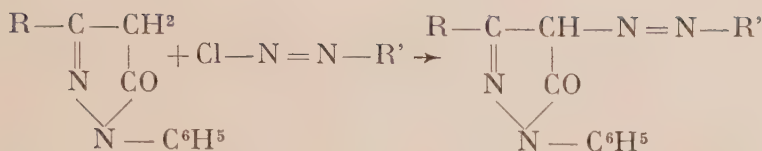
Au haut intérêt que présentent les éthers β -cétoniques comme produits de départ pour les synthèses, est venu peu à peu s'ajouter un intérêt industriel. En effet, on connaît le succès rencontré dans la thérapeutique par les dérivés de la pyrazolone et, en particulier, celui de l'antipyrine qui se rattache à l'éther acétylacétique.

Mais l'industrie des matières colorantes a trouvé dans les éthers acétylacétiques des matières premières pour la fabrication de colorants de valeur. Leur nombre est déjà suffisamment considérable pour qu'on ait pu les réunir en un groupe spécial : *les colorants de la pyrazolone*. On les prépare en utilisant la propriété des pyrazolones de se comporter comme des composants diazoïques. Ainsi, les pyrazolones se combinent avec les diazoïques pour former des colorants.



(1) Bouveault et Bongert, *Bull. Soc. chim.*, 27 (1902), 1088.

(2) Blaise, *C. R.*, 82 (1901), 978. Moureu et Delange, *Bull. Soc. chim.*, 27 (1902), 378.



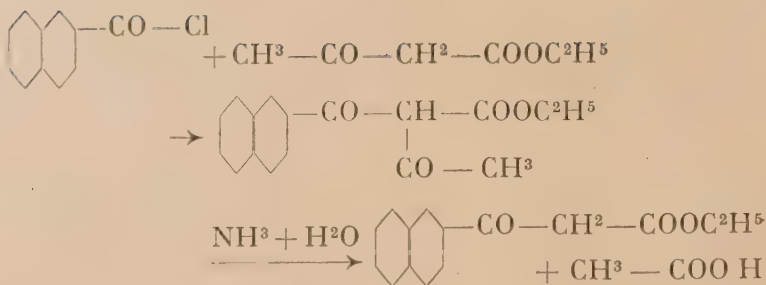
Dans cette formule, R désigne un reste aliphatique, aromatique ou cycloaliphatique, R' un groupement aromatique quelconque. Les caractères des colorants azoïques ainsi obtenus dépendent de la nature du radical R, mais surtout de celle du radical R'. Enfin dans la préparation de la pyrazolone, la phénylhydrazine a été remplacée par un grand nombre de dérivés substitués, chlorés, nitrés, sulfonés, par la naphtylhydrazine et ses dérivés.

Plus récemment encore, on a utilisé comme composant diazoïque les arylides de l'éther acétylacétique principalement pour l'obtention de colorants azoïques insolubles soit produits sur la fibre directement, soit pour la préparation de colorants pour laques de la série des colorants *Hansa*. Outre les dérivés de l'éther acétylacétique on n'a guère préconisé que les dérivés de l'éther benzoylacétique ; ceux des éthers naphtoylacétiques ne se trouvent indiqués que dans de rares brevets.

Or, seul l'éther naphtoylacétique β a fait l'objet d'une communication assez sommaire de Weizmann et Falkner, en 1906 (1).

La méthode qu'ils ont suivie consiste à faire réagir le chlorure de β -naphtoyle sur l'éther acétylacétique sodé, puis à décomposer par l'ammoniaque le naphtoylacétylacétate d'éthyle :

(1) C. Weizmann et Falkner, *J. chem. soc.*, 89 (1906), 124.



On ne trouve dans la littérature aucune mention de tentative de préparation de cet éther β -cétonique par condensation directe de naphthoate d'éthyle avec l'acétate d'éthyle en présence de sodium. Seul un essai récent de ce genre paraît avoir été fait par Ferrer, Holmer et Hermann (1) mais, dans le cas de la condensation de l'éther α -naphthoïque. Ces auteurs n'ont pas isolé l'éther β -cétonique et l'ont transformé directement en α -naphthyl-méthylcétone.

J'ai essayé de réaliser la préparation de l'éther β -naphthoylacétique par la condensation directe de l'éther β -naphthoïque avec l'acétate d'éthyle et d'isoler l'éther β -cétonique dans les conditions qui ont été décrites par M. A. Wahl dans le cas des éthers β -cétoniques aliphatiques et utilisées dans la suite, avec ses divers collaborateurs dans le cas des dérivés aromatiques.

Il m'a été possible d'isoler par cette méthode le β -naphthoylacétate d'éthyle à l'état de sel de cuivre, ce qui a permis de le régénérer à l'état pur et d'en faire l'étude.

Une des plus grosses difficultés que j'ai éprouvées fut la préparation de l'acide β -naphthoïque dont l'éther éthylique devait servir de matière première.

Il existe un grand nombre de procédés qui permettent de

(1) Ferrer, Holmer et Hermann, *J. amer. chem. soc.*, 58 (1936), p. 1055.

préparer cet acide ; je les ai tous examinés et deux surtout d'entre eux m'ont paru plus commodes que les autres. L'un est la transformation de l'acide naphthalène β -sulfonique en cyanure et hydrolyse ; et l'autre utilise comme produit de départ le β -méthyl-naphthalène qui est transformé en aldéhyde β -naphtoïque, puis en acide β -naphtoïque.

Comme j'ai dû préparer ainsi une assez grande quantité d'aldéhyde β -naphtoïque, j'en ai profité pour faire l'étude de quelques-uns de ses dérivés, notamment un colorant acridinique.

Ainsi ce travail se trouvera tout naturellement divisé en quatre chapitres :

Dans le premier nous donnerons les diverses méthodes de préparation de l'acide β -naphtoïque.

La préparation et les propriétés des aldéhydes naphtoïques feront l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre traitera de la préparation et des dérivés de l'éther β -naphtoyl-acétique.

Enfin, les matières colorantes qu'il nous a fournies seront décrites dans le quatrième chapitre.

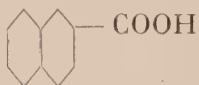
Quelques conclusions termineront ce travail.

CHAPITRE I

Préparation des matières premières.

Acide β -Naphtoïque.

(Naphtalène méthanoïque).



BIBLIOGRAPHIE.

Les acides naphtoïques α et β ne se trouvent pas dans les produits naturels ; ils peuvent, en principe, se préparer par les moyens connus qui permettent de réaliser la synthèse des acides carboxyliques aromatiques.

Ces procédés de synthèse sont fort nombreux mais, dans le cas des acides carboxyliques dérivés du naphtalène, ils ne peuvent être tous appliqués indifféremment à la préparation de l'un ou l'autre des deux acides naphtoïques.

C'est ainsi que l'introduction du groupe carboxyle par l'intermédiaire des organomagnésiens n'est pas réalisable facilement pour l'obtention de l'acide β -naphtoïque. En effet, d'abord la préparation des β -halogénonaphtalènes est difficile et ensuite les magnésiens de ces composés s'oxydent très facilement au contact de l'air. Salkind (1)

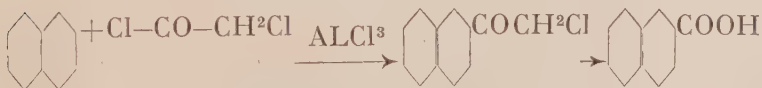
(1) Salkind, B. 67 (1934), 1031.

a néanmoins montré qu'il est possible d'obtenir ce dérivé magnésien en opérant dans une atmosphère d'hydrogène.

Une autre méthode de synthèse des acides carboxyliques aromatiques consiste dans l'oxydation d'une chaîne latérale d'un carbure. C'est ainsi que Ciamician (1) a prétendu avoir transformé le β -méthylnaphtalène en acide β -naphtoïque en le chauffant avec l'acide nitrique en tube scellé. Mais Bayer et Villiger (2) ayant voulu appliquer cette méthode à l'oxydation du diméthyl 2.6 naphtalène ($\beta\beta'$ -diméthylnaphtalène) n'ont pu y parvenir. Ils ajoutent : « l'exactitude de l'affirmation de Ciamician doit être mise en doute car il n'a ni analysé ni examiné son produit ».

En 1884, Schulze (3) après avoir isolé du goudron de houille les deux méthylnaphtalènes a fait l'étude de leur halogénéation dans la chaîne latérale. L'oxydation directe du β -méthylnaphtalène lui a fourni de très mauvais rendements en acide naphtoïque, tandis que l'oxydation permanganique du dérivé halogéné est beaucoup plus aisée.

Plus récemment, Morgan (4) a préparé cet acide par oxydation de la β -naphtylchlorométhylcétone ; celle-ci s'obtient elle-même par la méthode de Friedel et Crafts, c'est-à-dire en condensant le chlorure de chloracétyle avec le naphtalène par le chlorure d'aluminium au sein du sulfure de carbone.



G. Schroeter, H. Müller et J. Y. S. Huang (5) ont préparé les chlorométhylcétones par une autre voie, notamment,

(1) Ciamician, B. 11 (1878), 272.

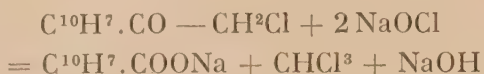
(2) Bayer et Villiger, B. 32 (1899), 2444.

(3) Schulze, B. 17 (1884), 1530.

(4) Morgan, Journ. Soc. chem. ind., 44 (1925), n° 43, p. 493.

(5) G. Schroeter, H. Müller et Huang, B. 62 (1929), 645.

en chauffant le naphthalène et le chlorure de chloracétyle avec du pentoxyde de phosphore à 150-180° C. jusqu'à élimination complète d'HCl. Dans ces conditions ils ont pu isoler un mélange des deux chlorures de naphhtacyle α et β (naphtyl-chlorométhyl-cétone). Ce mélange soumis à l'ébullition avec l'hypochlorite de sodium leur a fourni les acides naphtoïques :



La séparation des acides a montré que le produit chloré renfermait 84 % d' α et seulement 16 % de dérivé β .

On sait qu'il existe plusieurs méthodes qui permettent l'introduction directe du groupe carboxyle dans les hydrocarbures aromatiques. C'est ainsi que Graebe et Liebermann (1) ont montré, dès 1869, que le phosgène est susceptible de réagir avec l'anthracène en tube scellé à 200° C. pour donner l'acide *méso*-anthracène carbonique. Plus tard, Friedel et Crafts (2) ont utilisé dans la réaction du phosgène, l'addition de chlorure d'aluminium. Cependant, ces méthodes ne sont applicables que dans certains cas et ne fournissent pas de bons rendements car il se forme souvent des cétones. On a songé aussi à remplacer le phosgène par le chlorure d'urée, et Gattermann (3) a pu réaliser ainsi la synthèse d'un certain nombre d'acides.

Mais Staudinger (4), qui a donné une méthode de préparation fort commode de chlorure d'oxalyle, a indiqué également qu'il se comporte souvent dans ses réactions comme le phosgène tout en étant d'un emploi plus facile. Ainsi,

(1) Graebe et Liebermann, B. 2 (1869), 678.

(2) Friedel et Crafts, C. R. 84 (1877), 1932, 1459.

(3) Gattermann, *Annalen*, 244 (1888), 47.

(4) Staudinger, B. 41 (1908), 3558 ; 42 (1909), 3485, 3966.

Liebermann et Zsuffa (1) ont-ils fait une étude systématique de l'action de ce chlorure d'acide sur les carbures aromatiques. Dans une première série d'essais, ils ont fait réagir le chlorure d'oxalyle sur les hydrocarbures vers 160-170° C en tube scellé. Ils ont constaté, dans le cas de l'anthracène, la formation de chlorure d'antranoyl avec un rendement de 70 à 80 %, par contre ni le benzène ni le naphthalène ne réagissent d'une manière appréciable dans ces conditions. Au contraire, si la réaction est effectuée à froid dans un dissolvant, et avec addition de chlorure d'aluminium, on peut obtenir, au moyen du chlorure d'oxalyle et du naphthalène, un mélange d'acides α et β -naphtoïques. Liebermann et Zsuffa indiquent que le rendement en mélange de ces acides atteint 80 % mais il se forme 2 parties d'acide α pour 1 partie d'acide β -naphtoïque.

Il est bien connu que les éthers β -cétoniques peuvent conduire, par scission aux acides carboxyliques ou aux cétones. Mais comme le but de ce travail consistait précisément à préparer l'éther β -cétonique au moyen de l'acide naphtoïque cette méthode est inapplicable.

La scission alcaline de l'acide β -naphtoyl-propionique a fourni à Borsche (2) l'acide β -naphtoïque. L'acide cétonique lui-même s'obtient par la condensation du naphthalène avec l'anhydride succinique et le chlorure d'aluminium.



Une voie qui paraît être plus accessible est la saponification du β -cyano-naphtalène, mais elle dépend évidemment

(1) Lieberman et Zsuffa, B. 44 (1911), 202.

(2) W. Borsche, B. 47 (1914), 1645.

de la plus ou moins facile préparation du nitrile lui-même.

Déjà en 1870, Merz et Mühlhäuser (1) ont réussi à substituer le groupe CN au groupe SO^3H d'un sulfonate aromatique en chauffant celui-ci avec du cyanure de potassium. Ils ont pu ainsi passer de l'acide naphthalène sulfonique au nitrile, mais comme ils avaient opéré avec le produit brut de la sulfonation du naphthalène qui renferme les deux isomères α et β , ils ont obtenu un mélange des deux cyanonaphtalènes.

Le fait que le cyanure de potassium par sa fusion rend la masse pâteuse et inhomogène, a pour effet de donner d'assez mauvais rendements. Witt (2) apporta une perfectionnement en remplaçant le cyanure par le ferro-cyanure sec, infusible. Peut-être avait-il été guidé par une observation sommaire de Serugham (3) qui, en chauffant le triphénylphosphate avec le ferrocyanure sec avait obtenu du benzonitrile qu'il avait transformé en acide benzoïque. D'ailleurs, ce procédé fut étudié plus tard par Heim (4) qui, en appliquant aux α et β -trinaphtylphosphates put préparer ainsi les α et β -cyanonaphtalènes, mais avec d'assez mauvais rendements (20 % environ).

Mais, depuis que les acides α et β -naphthalène sulfoniques sont devenus des produits intermédiaires importants de l'industrie des matières colorantes, ils sont faciles à se procurer, et c'est ainsi qu'Eckstrand (5), en 1888, a pu entreprendre l'étude des acides naphthoïques préparés au départ de ces composés. Toutefois Eckstrand s'est presque exclusivement préoccupé de l'étude de l'acide α -naphthoïque, mais indique cependant que la réaction du ferrocyanure

(1) Merz et Mühlhäuser, B. 3 (1870), 710.

(2) Witt, B. 6 (1873), 448.

(3) Serugham, *Jahresberichte*, 1854, p. 605.

(4) Heim, B. 16 (1883), 1777.

(5) Eckstrand, *Journ. für prakt. Chem.* 38 (1888), 139.

sur le naphthalène β -sulfonate de sodium lui a fourni le β -nitrile d'où il a préparé l'acide β -naphtoïque très pur.

Le procédé de Witt, au ferrocyanure a été également appliqué aux acides naphthalènes sulfoniques substitués comme par exemple les acides amino-naphthalène sulfoniques (Cassella) (1).

Il existe également une méthode générale de préparation des nitriles qui consiste à remplacer le groupe NH_2 d'une amine primaire par le groupe CN au moyen de la réaction de Sandmeyer. On diazote l'amine primaire et on décompose le diazoïque par le cyanure cuivreux d'après Waenting et Thomas (2). Une modification a été apportée récemment par Mc Rae (3) qui utilise le cyanure double de potassium et de nickel. Enfin, on a aussi obtenu les nitriles par la décomposition des dérivés formylés des amines : ainsi, la formyl β -naphthalide donne le β -cyano-naphthalène (4).

CHOIX DES PROCÉDÉS.

Après avoir passé en revue tous les procédés qui peuvent conduire à l'acide β -naphtoïque il restait à faire un choix parmi les plus accessibles. Il fallait, en effet, pour entreprendre le travail proposé, pouvoir disposer d'une quantité assez importante de produit de départ.

Parmi les diverses méthodes décrites, le choix devait porter sur celles qui pouvaient réaliser la double condition de ne fournir qu'un seul des deux isomères possibles, le dérivé β et cela au départ d'une matière première aisément accessible.

(1) Cassella, *D. R. P.* 92995 Friedländer, IV, p. 611 (1896).

(2) Waenting et Thomas, *B.* 46 (1913), 3923.

(3) John Mc. Rae, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930), 4550.

(4) Gasiorowski et Merz, *B.* 18 (1883), 1008.

Ces conditions sont réalisées par :

- 1° la préparation du β -cyanonaphtalène et son hydrolyse ;
- 2° la préparation du β -chlorométhylnaphtalène au départ du β -méthylnaphtalène.

En effet, le nitrile peut s'obtenir au départ de la β -naphtylamine ou du naphtalène β -sulfonate de sodium qui sont tous deux des produits techniques. Quant au β -chlorométhylnaphtalène il dérive du β -méthylnaphtalène que l'industrie peut isoler du goudron de houille et livrer à très bas prix.

Enfin, tous ces procédés utilisent comme point de départ des produits qui portent la substitution en β exclusivement et ne peuvent conduire qu'à l'acide β -naphtoïque exempt d'isomères.

Préparation du β -cyanonaphtalène.

(β -naphtonitrile).



I. — AU DÉPART DE LA β -NAPHTYLAMINE.

Comme nous venons de le dire ce nitrile peut se préparer à partir de la β -naphtylamine par la méthode de Sandmeyer.

Cette réaction a déjà été étudiée par Bamberger et Boeckmann (1) qui ont fait la transformation du diazoïque en nitrile par le cyanure de cuivre et de potassium, mais ils ne donnent pas de rendements. Quelques années plus tard, Richter (2) qui, lui aussi, a préparé ce nitrile au départ de la

(1) Bamberger et Boeckmann, B. 20 (1887), 1116.

(2) Richter, B. 22 (1889), 2449.

naphtylamine par cette méthode, indique un rendement de 25 à 35 % que Clarke et Read (1) ont amené à 55 % en modifiant les proportions. Rupe et Becherer (2) indiquent qu'ils ont essayé différentes variations dans les conditions de la réaction de Sandmeyer mais qu'ils n'ont obtenu que des rendements en nitrile qui n'ont pas dépassé 11 % de la théorie.

En 1920, Korczinski et Mrozinski (3), en employant la méthode de Sandmeyer pour la préparation des halogénodiazobenzènes ont déterminé que, l'action catalytique est une fonction du poids atomique et Korczinski (4) qui a étudié la formation de divers nitriles (o- et p-tolunitriles, o- et p-bromobenzonitriles, etc...) conclut, que pour la préparation d'un nitrile le sel nickeleux est supérieur au sel de cuivre.

Plus récemment, Mc Rae (5) a repris cette méthode pour la préparation du nitrile α -naphtoïque au départ de l' α naphtylamine avec le cyanure de nickel et de potassium et il a obtenu un rendement de 58 à 66 %.

Nous avons suivi cette méthode pour préparer le nitrile β -naphtoïque et le mode opératoire en est le suivant :

28,6 gr. (1/5 mol.) de β -naphtylamine dissous dans 600 cm³ d'eau chaude et 20 cm³ HCl conc., sont refroidis à 0° C. On y ajoute alors 50 cm³ HCl conc. et, toujours à 0° C, une solution de 14,4 gr. de nitrite de sodium dans 60 cm³ d'eau.

D'un autre côté, on dissout 72,7 gr. de NiNO³ dans 100 cm³ d'eau qui sont ajoutés à une solution de 81,4 gr. de KCN et 20 gr. de NaOH dans 250 cm³ d'eau. Cette solu-

(1) Clarke et Read, *J. amer. chem. Soc.*, 46 (1924), 1001.

(2) Rupe et Becherer, *Helv. chim. acta*, 6 (1923), 880.

(3) A. Korczinski et W. Mrozinski, *C. R.* 171 (1920), 182.

(4) A. Korczinski et Fandrich, *C. R.*, 183 (1926), 421.

(5) John Mc. Rae, *J. amer. chem. Soc.*, 52 (1930), 4550.

tion, additionnée de 150 cm³ de benzène est maintenue dans un becher de 5 litres et refroidie par addition de glace pilée et bien agitée. Goutte à goutte, on y introduit alors le diazoïque. Lorsque tout est ajouté, on laisse réchauffer le mélange à 5° C., puis dans une intervalle de 2 heures on chauffe jusqu'à 50° C. On refroidit de nouveau et on décante la solution benzénique d'où le nitrile est entraîné à la vapeur, puis distillé dans le vide.

Rendement : 40 % par rapport à la naphtylamine utilisée.

Malgré les bons rendements cette méthode est moins pratique que celle d'Ekstrand. Elle demande plus d'opérations et même en travaillant avec de petites quantités, elle nécessite des volumes considérables de solvants.

II. — AU DÉPART DU NAPHTALÈNE

β-SULFONATE DE SODIUM.

Le sel qui nous a servi était le sel technique qui nous a été gracieusement offert par la Société des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis à qui nous adressons nos plus vifs remerciements.

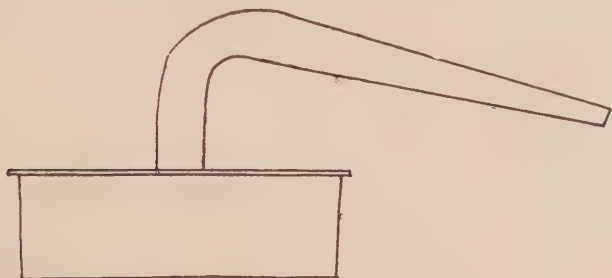
Le sulfonate a été soumis à la distillation en mélange avec le ferro-cyanure de potassium sec et nous nous sommes inspirés des indications données par Ekstrand dans le cas de l'isomère α-sulfonique. Ekstrand (*loc. cit.*) utilisait une marmite plate en fonte de 75 mm. de hauteur et de 240 mm. de diamètre intérieur, pouvant être fermée par un couvercle. Un tube de dégagement placé immédiatement sous le couvercle permettait de recueillir les produits de la distillation dans un récipient refroidi. Il opérait avec un mélange composé de :

Sulfonate de sodium sec	700 gr.
Ferrocyanure de potassium.....	500 gr.

C'est celui, qui, avec l' α -sulfonate lui avait donné le meilleur résultat, soit 37 % du poids de sulfonate en α nitrile brut.

L'appareil avec lequel nous avons fait nos essais était constitué par une marmite plate en fer munie d'un couvercle dans lequel était soudée une tubulure recourbée comme l'indique la figure.

Le couvercle était fixé par 12 boulons et un joint en



amiante en garantissait l'étanchéité. Les dimensions de cette marmite étaient les suivantes :

232 mm. de diamètre intérieur du fond,
250 mm. de diamètre intérieur en haut,
80 mm. de hauteur et 4 mm. d'épaisseur.

Le chauffage était obtenu par de forts brûleurs Meker, le fond de la marmite était protégé contre les flammes directes par une plaque de fer et le tout était entouré d'une tôle de sorte que le récipient se trouvait chauffé dans un bain d'air. L'extrémité du tube de dégagement était refroidie par un serpentin en plomb où passait un courant d'eau froide ; une allonge en verre refroidie amenait les vapeurs dans un ballon tubulé refroidi, les gaz étaient évacués à l'extérieur (1).

(1) Cet appareil a été construit à la Société des Matières colorantes de Saint-Denis sur les indications de M. Wahl et lui avait servi à ses premiers essais exécutés en collaboration avec M. Paillard.

Après quelques essais préliminaires, on avait reconnu la nécessité de chauffer la masse du mélange de sulfonate et de ferrocyanure pulvérisé, aussi uniformément que possible. C'est ainsi qu'on avait été amené à ajouter au mélange une certaine proportion de tournures métalliques, fonte ou cuivre. Le cuivre s'est montré plutôt défavorable, mais la tournure de fonte paraissait meilleure.

Finalement, on lui substitua du fer en limaille mélangé ou non avec de l'oxyde de fer.

Les proportions auxquelles nous nous sommes finalement arrêtés sont les suivantes :

β -naphtalène sulfonate de sodium technique	400 gr.
Ferrocyanure de potassium sec	300 gr.
Peroxyde de fer anhydre Fe^2O^3	100 gr.
Fer en limaille	100 gr.

Une opération, avec ces proportions, fournit, en moyenne 90 gr. de produit de distillation. Celui-ci est loin d'être pur et il contient, en particulier, une assez forte quantité de naphtalène. Ekstrand, dans le cas du dérivé α soumet directement le nitrile brut lavé à l'eau, à la saponification. Nous avons préféré séparer d'abord le naphtalène.

Dans ce but, le produit est lavé avec de l'eau bouillante et ensuite distillé dans le vide.

On recueille ainsi les fractions suivantes :

110-130° C. naphtalène	20-25 gr.
170-175° C. β -cyanonaphtalène ¹	61 gr.

Le rendement en β -cyanonaphtalène pur, $F = 66^\circ\text{C}$, est de 22 % par rapport au β -naphtalène sulfonate de sodium utilisé.

Nous avons constaté qu'un vide partiel améliore peut-être le rendement, mais cette amélioration est peu sensible.

Rupe et Becherer (*loc. cit.*) indiquent que le rendement

peut être notablement augmenté en mélangeant intimement les corps réagissants en les traitant dans un moulin rotatif pendant 24 heures ; ils arrivent ainsi jusqu'à un rendement de 60 %. Peut-être s'agit-il d'opérations effectuées sur de petites quantités, car les rendements diminuent quand la masse sur laquelle on opère devient plus grande, ainsi que l'a d'ailleurs déjà signalé Ekstrand.

Quoi qu'il en soit, cette méthode nous a permis de préparer une quantité importante de β -cyanonaphtalène pur, en répétant un très grand nombre de fois l'opération dans les conditions qui ont été indiquées.

Hydrolyse du β -cyanonaphtalène.

Un mélange de 100 gr. de nitrile β -naphtoïque, 63 gr. de NaOH et 460 cm³ d'alcool est chauffé à 140° C. dans un autoclave pendant 2 heures. Le produit repris par l'eau en assez grande quantité est filtré au besoin et en acidifiant on précipite l'acide β -naphtoïque avec des rendements qui s'élèvent jusqu'à 98 % de la théorie.

III. — PRÉPARATION DE L'ACIDE β -NAPHTOÏQUE AU DÉPART DU β -MÉTHYLNAPHTALÈNE

Bien que les matières premières utilisées dans le procédé qui vient d'être décrit soient faciles à se procurer, on ne peut préparer que de petites quantités de nitrile chaque fois, et la distillation et la purification sont assez longues, il nous a paru intéressant d'essayer une troisième méthode au départ du β -méthylnaphtalène.

L'oxydation du méthylnaphtalène pour atteindre directement l'acide naphtoïque est difficilement réalisable. On a vu, en effet, que l'action de l'acide nitrique étendu en tube scellé qui avait permis à Ciamician d'obtenir l'acide

β -naphtoïque au départ du β -méthylnaphtalène a été mise en doute par Bayer et Villiger.

D'autre part, Schulze ayant éprouvé de la difficulté à oxyder le β -méthylnaphtalène, a préféré introduire d'abord un élément halogène dans la chaîne latérale, car les dérivés halogénés, sont alors aisément oxydés par le permanganate, en milieu aqueux et froid.

Il nous a paru intéressant de transformer ces dérivés halogénés le β -chloro et le β -bromo -méthylnaphtalène d'abord en aldéhyde β -naphtoïque et d'oxyder celle-ci en acide correspondant, car ceci devait nous permettre de faire l'étude de quelques réactions de cet aldéhyde.

v

CHAPITRE II

Préparation et propriétés des aldéhydes naphtoïques.

Pour préparer des quantités importantes des aldéhydes α - et β -naphtoïques on peut partir *a priori* soit du naphthalène, soit du méthylnaphtalène. L'utilisation du naphthalène comme matière première est intéressante principalement pour la série α .

Par bromuration, puis par l'action du magnésium sur l' α -bromonaphtalène on obtient aisément le bromure de naphtylmagnésium que le CO^2 transforme en acide. De l'acide, on passe à l'aldéhyde par les procédés classiques.

C'est ainsi que Bamberger et Lodter (1) ont préparé l'aldéhyde α -naphtoïque. Weil et Herdt (2) ont obtenu l'aldéhyde par traitement de l'acide naphtoïque par l'amalgame de sodium et l'acide borique, tandis que Rupe (3) le préparait par réduction catalytique du nitrile.

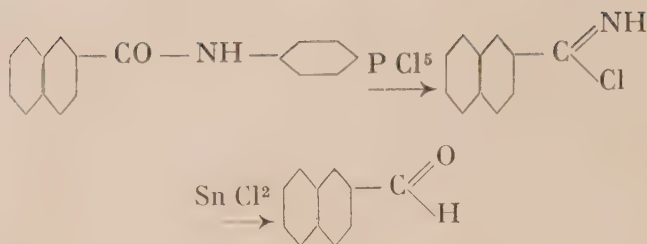
S. Gibson (4) a préparé l'aldéhyde β -naphtoïque au départ de la naphtanilide ($\text{C}^{17}\text{H}^{13}\text{ON}$) qui, par action du pentachlorure de phosphore et ensuite réduction par le chlorure d'étain donne l'aldéhyde :

(1) Bamberger et Lodter, B. 21 (1888), 259.

(2) H. Weil et W. Herdt, B. 55 (1922), 224.

(3) H. Rupe et F. Becherer, *Helv. chim. acta*, 6, 880-90.

(4) Stanley Gibson, *Journ. chem. Soc.*, (1926), 2247.



Enfin, deux méthodes de préparation de l'aldéhyde sont décrites l'une par Battershall (1) qui consiste à distiller un mélange de formiate de chaux et d' α - ou de β -naphthoate de chaux et l'autre par Schulze (2) qui fait bouillir le chlorométhyl-naphtalène avec une solution de nitrate de plomb.

La préparation au départ de méthylnaphtalène, que l'on peut se procurer aujourd'hui à l'état pur, s'applique au contraire aussi bien aux deux isomères. Le principe en est le suivant : transformer le méthylnaphtalène en bromure de méthylnaphtalène et hydrolyser ce composé en présence d'un oxydant doux, par exemple le nitrate de plomb. Cette méthode a été utilisée avec succès par Mayer et Stieglitz, qui ont obtenu des rendements de 68 % pour l' α - et 70-80 % pour le β -aldéhyde.

Elle nous a paru la meilleure pour préparer les quantités importantes d'aldéhyde dont nous avons besoin.

Le premier stade de la réaction consiste donc en la préparation des halogéno-méthylnaphtalènes. Or cette question a déjà fait l'objet de quelques travaux dont les résultats ne concordent guère avec les nôtres et dont il est bon par conséquent de dire quelques mots.

(1) Battershall, *Annales de Liebig*, 168 (1873), 116.

(2) Schulze, B. 17 (1884), 1530.

Les Halogénométhylnaphtalènes.

La chloruration du méthylnaphtalène a été déjà effectuée par Schulze (1) et par Scherler (2) qui ont préparé les α - et β -chlorométhylnaphtalènes. Le même procédé fut employé par Wislicenius (3) pour la préparation des chloro- et bromo-méthylnaphtalènes. Blanc (4) a obtenu le dérivé chloré par la condensation du naphtalène avec le formol en présence d'acide chlorhydrique et de chlorure de zinc. Anderson et Short (5) ont modifié cette méthode, mais elle restait encore difficile pour l'obtention du chlorométhylnaphtalène jusqu'à l'apparition du travail de MM. Darzens et Lévy (6) qui font la condensation du naphtalène avec le trioxyméthylène dans l'acide acétique comme solvant.

Une autre voie de préparation de l' α -chlorométhylnaphtalène au départ du naphtalène est décrite dans un brevet allemand (7) et consiste à faire réagir un courant d'acide chlorhydrique sur une suspension de naphtalène et d'aldéhyde formique dans l'eau. Enfin, Gilman et Zoellner (8) indiquent une préparation du chlorométhylnaphtalène par l'action du chlorure de thionyle sur l'alcool naphtylique dans le toluène.

Nous avons préparé l' α -chlorométhylnaphtalène d'après la méthode de Darzens et Lévy et les β -chloro- et β -bromo-méthylnaphtalènes par halogénéation du β -méthylnaphtalène.

(1) Schulze, B. 17 (1884), 157.

(2) Scherler, B. 24 (1891), 3929.

(3) Wislicenius et Wien, B. 49 (1916), 2822.

(4) Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 33 (1933), 1319.

(5) Anderson et Short, *Journ. chem. Soc.* (1933), 485.

(6) G. Darzens et A. Lévy, *C. R.* (6.1. 1933), 73.

(7) *D. R. P.*, 508,890. *Friedl.*, 17 (1929), 672.

(8) H. Gilman et E. Zoellner, *Amer. chem. Soc.*, 51 (1929), 3493

β -CHLOROMÉTHYLNAPHTALÈNE.

La chloruration se fait à chaud à 230-250° C. (bain d'huile) et en employant du PCl_3 comme catalyseur, comme il est indiqué pour la chloruration du toluène (1). L'introduction du chlore est arrêtée lorsque le méthyl-naphtalène a augmenté de 60 % du poids théorique, sinon il se transforme en une masse noire et solide et le produit est perdu.

De cette façon on obtient, après distillation sous vide, le β -chlorométhyl-naphtalène qui fond à 48° C. et qui distille à 168° C. sous 20 mm. Hg. Le meilleur rendement parmi quatre chlorurations était de 45,5 % de la théorie.

La chloruration a cependant des inconvénients ; elle est de longue durée et souvent la masse se polymérise sans raison apparente. Nous l'avons abandonnée et nous avons préparé le dérivé bromé.

β -BROMOMÉTHYLNAPHTALÈNE.

Braun et Kirschbaum (2) ont donné une méthode de préparation de l' α - et du β -bromométhyl-naphtalène en partant de la tétraline. Barbot (3) a modifié cette préparation et fait réagir du bromure d'aluminium et du bromure de méthyle sur la tétraline et il obtient le β -méthyl-tétrahydronaphtalène. Par déshydrogénation avec du soufre à chaud il se forme le β -bromométhyl-naphtalène. Mais le rendement de la bromuration n'était que de 12 %. G. Darzens a modifié cette opération et augmenté le rendement jusqu'à 95 %.

(1) Fierz, *Farbenchemie*, p. 98, 3^e édition (1924).

(2) Braun et Kirschbaum, *B.* 55 (1922), 3664.

(3) Barbot, *Bull. Soc. chim.*, 47 (1930), 1314.

Nous n'avons pourtant pas suivi cette préparation. En possession du β -méthyl-naphtalène pur (de la Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg) nous avons étudié la bromuration de celui-ci.

Cette réaction a déjà été étudiée par Scherler (1) et puis par Wislicenius (2). D'après ce dernier, il est nécessaire d'opérer sur de petites quantités de méthyl-naphtalène (30 gr. de β -méthyl-naphtalène et 30 gr. de brome). La température est de 230° C. (à l'intérieur) et la réaction se fait à l'aide d'une lumière puissante. Elle ne dure que 12 à 20 minutes. Ayant besoin d'une quantité importante de β -bromométhyl-naphtalène nous avons essayé de faire la bromuration avec des proportions plus élevées et nous avons obtenu de bons résultats.

Nous avons fait la bromuration avec des quantités moyennes de 150 gr. de β -méthyl-naphtalène et 100 gr. de brome. La bromuration se fait à $160-170^{\circ}$ C. (bain d'huile). Elle dure 3-4 heures et elle ne nécessite pas une lumière spéciale. Le produit bromé qui est fortement coloré est soumis à la distillation.

De 180 gr., par exemple, nous avons obtenu les fractions suivantes :

110-120° C. (18 mm.) méthyl-naphtalène récupéré	45 gr.
165-170° C. monobromométhyl-naphtalène....	135 gr.
200-250° C. dibromométhyl-naphtalène.....	30 gr.

ce qui correspond à un rendement de 64 % par rapport au β -méthyl-naphtalène utilisé.

F : 56° C. Eb : 168° C. (18 mm.)

(1) Scherler, *loc. cit.*

(2) Wislicenius, *loc. cit.*

α -CHLOROMÉTHYLNAPHTALÈNE.

La préparation d'après Darzens et Lévy est la suivante :

Dans un ballon où se trouve un mélange de 40 gr. de trioxyméthylène et 512 gr. d'acide acétique cristallisable, on introduit un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à augmentation de poids de 55 gr. On y ajoute alors 128 gr. de naphthalène [1 mol.] et le ballon est bouché solidement et chauffé au bain-marie pendant 18-20 heures. De la couche huileuse qui se forme alors, on extrait à la benzine le chlorométhylnaphtalène, qui lavé à l'eau chaude et au carbonate de sodium est soumis à la distillation.

L' α -chlorométhylnaphtalène distille à 148-150° C. sous 13 mm. Hg. Rendement jusqu'à 95 % par rapport au naphthalène utilisé.

Transformation des halogéno-méthylnaphtalènes en aldéhydes.

Nous avons employé la méthode de Sommelet (1) qui consiste à combiner l'halogénure avec l'hexaméthylène-tétramine et à hydrolyser par l'eau bouillante. Les détails opératoires ont été décrits par Mayer et Stieglitz (2) et c'est ainsi que nous avons préparé les aldéhydes α - et β -naphtoïques.

On chauffe dans un grand ballon de 5 litres un mélange de 135 gr. de β -bromométhylnaphtalène et 83 gr. d'hexaméthylène-tétramine, dissous dans 1.600 cm³ d'alcool et 900 cm³ d'eau pendant 12 à 15 heures à l'ébullition. On y ajoute alors 500 à 800 cm³ d'eau et on distille l'alcool. L'aldéhyde est extrait à l'éther. Pour le purifier on le

(1) Sommelet, *C. R.*, 157 (1913), 852.

(2) Mayer et Stieglitz, *B.* 55 (1922), 1857.

transforme en son dérivé bisulfite qui est ensuite décomposé par le carbonate de soude. L'aldéhyde est repris par l'éther et puis distillé sous vide. Il distille à 165-170° C. sous 18 mm. Hg et il fond à 48° C. De 170 gr. β -bromométhylnaphtalène nous avons obtenu 97 gr. d'aldéhyde β -naphtoïque ce qui correspond à un rendement de 81 % par rapport au bromométhylnaphtalène utilisé.

OXYDATION DE L'ALDÉHYDE β -NAPHTOÏQUE.

Des divers essais effectués avec le permanganate ou le bichromate de K ou Na, le rendement le meilleur correspond à la recette suivante :

20 gr. d'aldéhyde β -naphtoïque et 25 gr. de $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ dissous dans 100 gr. d'acide acétique sont chauffés à l'ébullition pendant 3 à 4 heures en agitant mécaniquement. La solution devient verte. On laisse refroidir et il se forme un précipité. Après avoir ajouté de l'eau, on essore et on lave pour enlever l'acide acétique. Le précipité est alors traité avec du carbonate de sodium, la solution est filtrée et acidifiée.

De 20 gr. d'aldéhyde nous avons obtenu 11 gr. d'acide naphtoïque, ce qui correspond à un rendement de 50 %.

D'autres essais faits dans des conditions différentes : (dilution, température, durée) n'ont pas permis d'élever ce rendement. Ils ont donné un rendement extrêmement faible en acide naphtoïque par rapport au méthylnaphtalène initial.

OXYDATION DU β -CHLOROMÉTHYLNAPHTALÈNE.

Nous avons utilisé les différents oxydants suivants : permanganate en solution aqueuse neutre ou acide, permanganate en solution acétonique ; bichromate de potas-

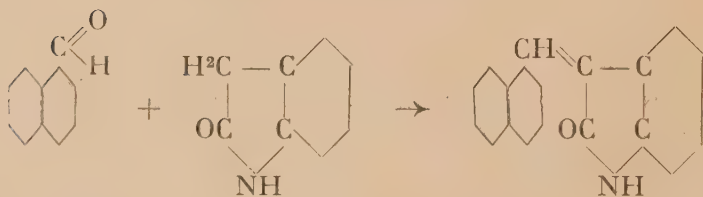
sium. Nous avons examiné l'influence de la concentration, de la température ; mais malgré nos efforts nous n'avons pas réussi à transformer aisément le β -chlorométhyl-naphtalène en acide β -naphtoïque.

Dans ces conditions diverses on retrouve une quantité importante de produit initial inaltéré, tandis que les eaux mères ne contiennent que des traces d'acide β -naphtoïque.

Condensations avec les aldéhydes α et β -naphtoïques.

Les aldéhydes de la série aliphatique comme celles de la série aromatique sont susceptibles d'engendrer de nombreuses condensations avec des corps portant un groupe méthylénique. Il nous a paru intéressant d'étudier quelques condensations avec les divers oxindoles, préparés simultanément par M. Livovschi.

α -NAPHTYLIDÈNE-OXINDOLE.



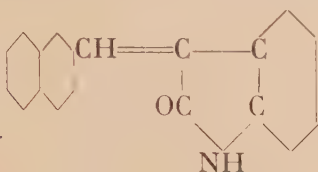
On chauffe pendant 3-4 heures au bain-marie 1,56 gr. d'aldéhyde α -naphtoïque avec 1,4 gr. d'oxindole dissous dans 30 cm³ d'alcool et 2-3 gouttes de pipéridine. Le produit cristallisé se dépose lentement. On l'essore, lave avec un peu d'alcool et le sèche ensuite.

Recristallisé du toluène il donne des cristaux jauneroûge.

F : 180°5 C.

Analyse. — 0,0882 gr. de substance ont donné 0,2755 gr. de CO^2 et 0,0434 gr. de H^2O , d'où trouvé : C. 85, 19 ; H 5,34 ; calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{13}\text{ON}$: C 84,13 ; H 4,79.

β -NAPHTYLIDÈNE-OXINDOLE.

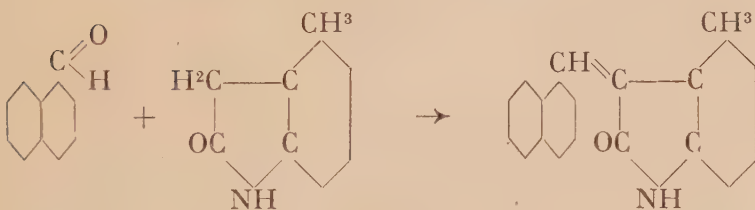


Celui-ci se prépare de la même façon que le dérivé α .
Aiguilles rouges (toluène).

F : 197° C.

Analyse. — 0,0806 gr. de substance ont donné 0,2475 gr. de CO^2 et 0,0344 gr. de H^2O , d'où trouvé : C 83,75 ; H. 4,74 ; calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{13}\text{ON}$: C 84,13 ; H 4,79.

α -NAPHTYLIDÈNE-7-MÉTHYL-OXINDOLE.

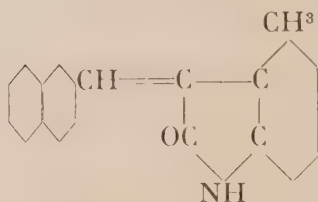


On remplace dans la préparation précédente l'oxindole par la quantité correspondante de 7-méthyl-oxindole. Il se déposent de longues fines aiguilles brunes qu'on fait recristalliser du toluène.

F : 250° C. avec sublimation.

Analyse. — 0,072 gr. de substance ont dégagé $3,17 \text{ cm}^3$ d'azote à 21° C. et 766 mm. Hg ; d'où trouvé N % 4,90 ; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{15}\text{ON}$; N % 4,91.

β-NAPHTYLIDÈNE-7-MÉTHYL-OXINDOLE.

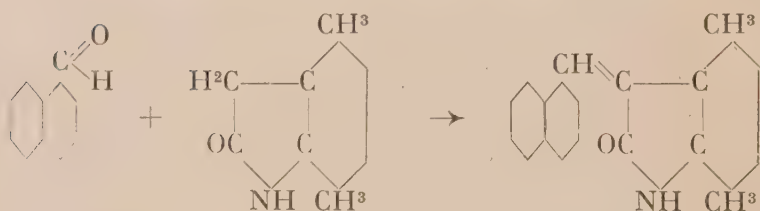


Aiguilles jaunes (toluène).

F : 230° C. avec sublimation.

Analyse. — 0,050 gr. de substance ont dégagé 2,08 cm³ d'azote à 21° C et 766 mm. Hg ; d'où trouvé N % 4,75 ; calculé pour C²⁰H¹⁵ON ; N % 4,91.

α-NAPHTYLIDÈNE-4-7-DIMÉTHYL-OXINDOLE.

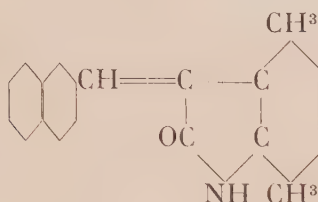


On chauffe au bain-marie 1,6 gr. α-naphtaldéhyde avec 1,6 gr. 4-7diméthylloxindole, dissous dans 30 cm³ d'alcool et on y ajoute 3 gouttes de pipéridine. Le produit recristallisé du toluène donne des cristaux jaune-orange.

F : 220° C.

Analyse. — 0,0840 gr. de substance ont donné 0,2569 gr. de CO² et 0,0450 gr. de H²O ; d'où trouvé % C 84,28 ; H 5,95 ; calculé pour C²¹H¹⁷ON ; C 84,28 ; H 5,96.

β -NAPHTYLIDÈNE-4-7-DIMÉTHYL-OXINDOLE.

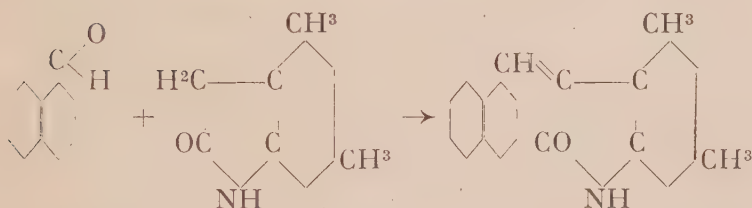


Cristaux oranges (toluène).

F : 212° C.

Analyse. — 0,0722 gr. de substance ont donné 0,02228 gr. de CO^2 et 0,0362 gr. de H^2O ; d'où trouvé % C 84,16 ; H 5,57 ; calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{17}\text{ON}$; C 84,28 ; H 5,96.

α -NAPHTYLIDÈNE-5-7-DIMÉTHYL-OXINDOLE.



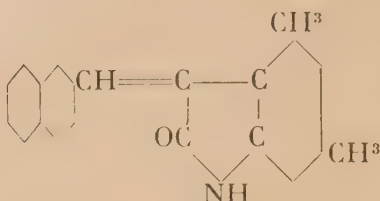
On remplace dans la préparation précédente le 4-7 diméthylthioxindole par le 5-7-diméthylthioxindole. Le produit déposé est recristallisé du toluène.

Cristaux jaune-orange.

F : 220° C.

Analyse. — 0,0817 gr. de substance ont donné 0,2520 gr. de CO^2 et 0,0375 gr. de H^2O ; d'où trouvé % C 84,12 ; H 5,07 ; calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{17}\text{ON}$: C 84,28 ; H 5,69.

β-NAPHTHYLIDÈNE-5-7-DIMÉTHYL-OXINDOLE.



Cristaux oranges (toluène).

F : 225° C.

Analyse. — 0,095 gr. de substance ont dégagé 3,91 cm³ d'azote à 19° C. et 758 mm. Hg ; d'où trouvé % N 4,69 ; calculé pour C²¹H¹⁷ON ; N 4,68.

Nota.

La position des groupements méthyles dans ces diméthylloxindoles, préparés par cyclisation au moyen de chlorure d'aluminium du dérivé chloracétylé de la m-xylidine 1. 3. 4 (1) suivant la méthode de Stollé (2) ne paraît pas définitivement établie.

En effet, tout récemment V. Livovschi (3) a démontré que cette cyclisation sous l'influence du chlorure d'Al s'accompagne d'une isomérisation due à une transposition intramoléculaire des groupements méthyles. Nous sommes donc obligés de faire des réserves quant à la position de ces groupes.

(1) V. Livovschi, *C. R.*, t. 203, n° 23 (7 déc. 1936), 1265.

(2) Stollé, *B.* 47 (1914), 2120 ; *J. pr. chem.*, 105 (1922), 137 ; 128 (1930), 1 ; 135 (1933), 345.

(3) Thèse Paris, 1937.

**Action du sulfite de sodium
et de l'hyposulfite de sodium
sur les halogéno-méthylnaphtalènes.**

Anderson et Short (*loc. cit.*), qui ont modifié la méthode de Blanc pour la préparation du I-chlorométhylnaphtalène à partir du naphtalène, ont étudié l'action du sulfite de sodium sur ce dernier. Nous avons fait la même réaction sur les dérivés α et β et avec le sulfite aussi bien qu'avec l'hyposulfite de sodium.

En chauffant un halogéno-méthylnaphtalène avec le sulfite ou l'hyposulfite de sodium, on observe la disparition du produit initial et la formation d'un corps blanc peu soluble.



α -NAPHTALÈNE- ω -MÉTHYL-SULFONATE.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant, on chauffe 10 gr. d' α -chlorométhylnaphtalène avec 7,5 gr. de sulfite de sodium anhydre, dissous dans 20 cm³ d'eau. Le chlorométhylnaphtalène se dissout peu à peu et au bout de 4 à 5 heures la solution, devenue homogène, est refroidie et il précipite des cristaux blanc. Onessore et lave avec de l'alcool pour enlever les restes du méthylnaphtalène et on fait recristalliser dans l'eau chaude.

Par cette méthode, on prépare l' α -naphtalène- ω -méthyl-sulfonate.

Analyse. — 0,0850 gr. de substance ont donné 0,02491 gr.

de Na^2SO_4 ; d'où trouvé % Na 9,50; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^9\text{O}^3$
 $\text{SNa} : \text{Na}$ 9,42.

β -NAPHTALÈNE- ω -MÉTHYL-SULFONATE.

Analyse. — 0,0657 gr. de substance ont donné 0,0190 gr.
 de Na^2SO_4 ; d'où trouvé % Na 9,38.

α -NAPHTALÈNE- ω -MÉTHYL-THIOSULFONATE.



Dans la préparation précédente, le sulfite de sodium est
 remplacé par l'hyposulfite de sodium et on obtient égale-
 ment un produit blanc que l'on fait recristalliser dans l'eau
 chaude.

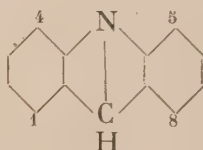
Analyse. — 0,0782 gr. de substance ont donné 0,01966 gr.
 de Na^2SO_4 ; d'où trouvé % Na 8,15; calculé pour C^{11}H^9
 $\text{S}^2\text{Na}\text{O}^3$; Na 8,33.

β -NAPHTALÈNE- ω -MÉTHYL-THIOSULFONATE.

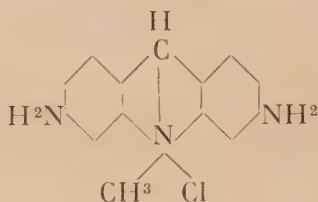
Analyse. — 0,1205 gr. de substance ont donné 0,0305 gr.
 de Na^2SO_4 ; d'où trouvé % Na 8,20.

Préparation d'un colorant dérivé de l'acridine.

Les colorants d'acridine, dont le nombre est relativement
 très important, dérivent de l'acridine :

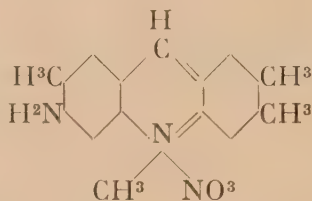


contre, il montre une activité sur les trypanosomes. Cette activité est encore accrue par fixation d'un groupe CH^3 à l'azote en position 10. C'est le cas de la Trypaflavine :



3.6-diamino-10-chlorométhyl-acridine.

qui se montre beaucoup plus active que le dérivé précédent. Un produit plus récent est le Septacrol (Ciba) (1) :



nitrate de la diméthyl-diamino-N-méthyl-acridine.

Les colorants d'acridine qui présentent un intérêt tinctorial sont surtout ceux qui dérivent d'un aldéhyde ou d'une cétone. Le premier colorant de cette série, la Benzoflavine (2) a été découvert par Rudolf en 1887, et obtenu par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec la m-toluylène-diamine comme nous l'avons vu précédemment.

La Benzoflavine teint le coton en nuance jaune et est également employée pour la teinture du cuir.

L'orange d'acridine R est le dérivé tétra-méthylé de la Benzoflavine et a été préparé par Bender (3) au départ de la diméthyl-m-phénylène-diamine condensée avec l'al-

(1) B. 34 (1901), 4307.

(2) D. R. P., 43714, 43720, 45294, Friedl., II, 104 ; B. 32 (1899), 2352.

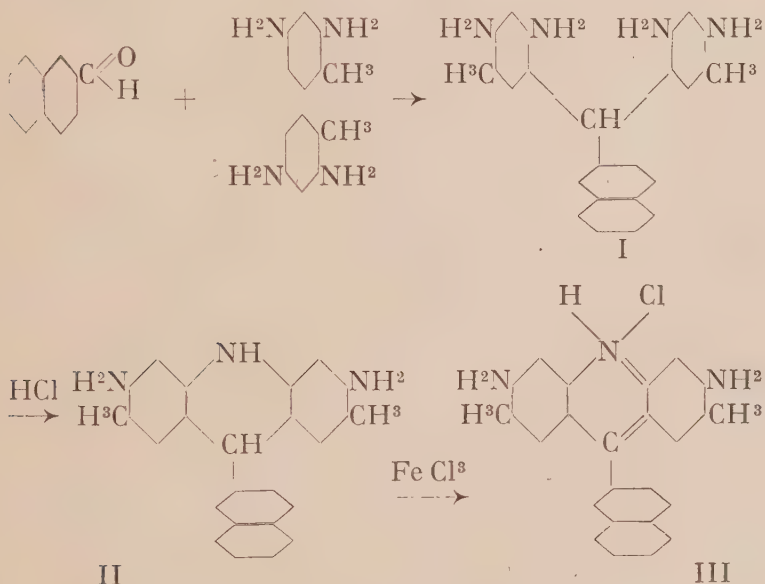
(3) L. Bender, D. R. P., 68908. Friedl., III, 293.

déhyde benzoïque. Par introduction d'un troisième groupe basique, un auxochrome, on obtient des colorants plus foncés. Par exemple le Rhéonin A, de Müller (1) obtenu par condensation de la cétone de Michler avec une m-diamine.

D'autres colorants d'acridine, dont je cite seulement le nom, sont les phosphines : Coriphosphine O, Flavophosphine G ; Corioflavine G, Aurazine, Ecarlate d'acridine, jaune d'Acridine.

Nous avons donc essayé de faire une condensation semblable avec l'aldéhyde β -naphtoïque et la m-toluyldènediamine pour préparer un nouveau colorant d'acridine.

DIMÉTHYL 2:7 — DIAMINO 3.6 — β NAPHTYL $\rightarrow$ ACRIDINE.



L'aldéhyde β -naphtoïque se condense facilement avec deux molécules de m-toluyldènediamine pour donner le tétra-amino 3.5 — 3'.5' — diméthyl 2.2' — diphényl 6.6' — β -naphtylméthane (formule I). Ce produit, par chauffage

(1) B. A. S. F., D. R. P., 82989. Friedl., IV, 173.

avec de l'acide HCl en tube scellé perd une molécule d'ammoniaque et se transforme en diméthyl 2.7 — diamino 3.6 — dihydroacridine (formule II) qui est oxydé par le chlorure ferrique et donne un colorant jaune, la diméthyl 2.7 — diamino 3.6 — β -naphtylacridine (formule III).

Préparation. — 8 gr. d'aldéhyde β -naphtoïque et 12 gr. de m-toluyène-diamine sont dissous dans 25 cm³ d'alcool. On acidifie la solution en ajoutant 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe pendant 1 heure au bain-marie. Au bout d'un certain temps, la solution qui est fortement colorée, devient visqueuse. Le produit de la condensation, c'est-à-dire le chlorhydrate de tétraamino 3.5 — 3'.5' — diméthyl 2.2' — diphenyl — β -naphtyl-méthane, étant soluble dans l'alcool, on verse le tout dans 200 cm³ d'eau et on alcalinise par le carbonate de sodium. La base (formule I) est insoluble dans l'eau et précipite sous l'aspect d'une poudre jaune. Recristallisée dans le chlorbenzène elle se présente comme un produit parfaitement blanc, dont l'analyse montre qu'il s'agit bien du tétraamino-diméthyl-diphenyl- β -naphtyl-méthane.

Analyses. — 0,1053 gr. de substance ont donné 0,3023 gr. de CO² et 0,0650 gr. de H²O ;

0,1000 gr. de substance ont dégagé 12,37 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C et 768 mm. Hg.

	Trouvé	Calculé pour C ²⁵ H ²⁶ N ⁴
C %	78,30	78,53
H %	6,85	6,80
N %	14,40	14,66

En suivant les indications de Mayer (1), nous avons chauffé 4 gr. de ce produit dans un tube scellé à 160° C.

(1) R. Mayer et R. Cross, B. 32 (1899), 2352.

pendant 8 heures avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique à 13 %. Par refroidissement nous avons trouvé dans le tube des cristaux oranges, difficiles à isoler car, au contact de l'air, ils s'oxydent rapidement en fonçant de couleur.

Après avoir filtré ce produit partiellement oxydé, nous l'avons dissous dans 250 cm³ d'acide acétique dilué et nous avons ajouté 12 cm³ de FeCl₃ à 35 %. La solution se trouble immédiatement et au bout de 2 heures d'agitation mécanique tout le produit est oxydé.

En alcalinisant par la soude, la base libre précipite en même temps que l'oxyde de fer. Après filtration, on sépare le colorant par dissolution dans l'alcool, dans lequel il ne cristallise pas, et on le précipite par addition d'eau.

On filtre de nouveau et on dissout le produit obtenu dans l'acide acétique d'où on isole finalement, en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré, le *chlorhydrate de la diméthyl 2.7 — diamino 3.6 — β-naphtylacridine* (formule III).

Analyse. — 0,0744 gr. de substance ont dégagé 6,4 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 757 mm. Hg ; d'où trouvé % N 9,89 ; calculé pour C²⁵H²¹N³. HCl ; N 10,5

Ce colorant teint la laine ou la soie en brun et également le coton tanné.

CHAPITRE III

Préparation de l'éther β -naphtoyl-acétique.

Comme je l'ai indiqué précédemment, le β -naphtoyl-acétate d'éthyle a déjà été obtenu par Weizmann et Falkner (1).

Ces auteurs ont condensé le chlorure de β -naphtoyle avec l'éther acétylacétique sodé, ce qui fournit le naphtoyl-acétylacétate d'éthyle et celui-ci, par hydrolyse partielle donne l'éther naphtoyl-acétique.

Pour la préparation de l'éther β -cétonique, nous avons choisi la méthode de condensation directe du naphtoate d'éthyle avec l'acétate d'éthyle sous l'influence du sodium en prenant les précautions indiquées par M. Wahl (2). Dans ces conditions on isole l'éther β -cétonique sous la forme de son sel de cuivre, ce qui permet de l'obtenir directement dans un grand état de pureté. Cette méthode a été employée avec succès par J. Rolland (3) dans le cas des éthers chlorobenzoylacétiques et par Silberzweig (4) dans le cas des éthers méthoxybenzoylacétiques.

Cette méthode utilise comme matière première l'éther β -naphtoïque dont nous avons précisément étudié la pré-

(1) C. Weizmann et Falkner, *Journ. chem. Soc.*, 89 (1906), 124.

(2) A. Wahl, *Bull. Soc. chim.*, 89 (1906), 124 ; A. Wahl et Doll ; *Bull. Soc. chim.*, 113 (1913), 265.

(3) J. Rolland. Thèse Paris, 1928.

(4) Silberzweig. Thèse Nancy, 1909.

paration dans la première partie. Nous n'insisterons pas longuement sur le mode opératoire qui a été déjà décrit en détail.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule à brome, on place 100 gr. (1/2 mol) de naphthoate d'éthyle distillé et rigoureusement sec. On chauffe dans un bain d'huile à 90-95° C. en même temps qu'on agite. A cette température on ajoute un petit morceau de sodium et puis un peu d'acétate d'éthyle. La réaction commence et la température doit être maintenue entre 90 et 95° C en évitant que le sodium entre en fusion, sinon la masse s'échauffe trop et elle se transforme en goudron.

Les meilleures proportions sont : pour 100 gr. de naphthoate d'éthyle, 132 gr. d'acétate d'éthyle et de 35 gr. de sodium, qu'on ajoute peu à peu. La réaction dure deux à trois jours. Après ce temps on verse le tout dans de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique.

La couche huileuse est reprise dans l'éther et lavée plusieurs fois avec du bicarbonate de sodium pour éliminer l'acide naphthoïque qui se forme en petites quantités par hydrolyse de son éther.

La solution est ensuite traitée par une suspension d'oxyde de cuivre de façon à transformer les éthers cétoniques en sel de cuivre. Le sel de cuivre de l'acétylacétate reste en solution dans l'éther, tandis que celui du β -naphthoylacétate précipite.

C'est là un excellent moyen de l'isoler à l'état pur. Recristallisé du chloroforme il se présente sous forme de beaux cristaux vert.

F : 203,5° C.

Analyse. — Dosage électrolytique :

0,7052 gr. de substance ont donné 0,0756 gr. de cuivre :

d'où trouvé Cu 10,7 % ; calculé pour $(C^{15}H^{14}O^3)^2 Cu$; Cu 11,3 %.

L'éther β -cétonique enfin est régénéré par l'action de l'acide sulfurique à 10 % sur le sel de cuivre en suspension dans l'éther. Après l'évaporation de l'éther dans le vide à la température ordinaire, il cristallise en cristaux colorés légèrement en jaune.

F : 46°C

Analyse. — 0,0918 gr. de substance ont donné 0,2520 gr. de CO_2 et 0,0480 gr. de H_2O .

	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{14}O^3$
C %	74,57	74,38
H %	5,81	5,78

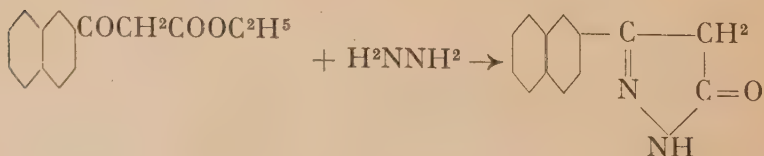
Dérivés de l'éther β -naphtoyl-acétique.

L'éther β -naphtoyl-acétique est susceptible d'engendrer de nombreux composés grâce à la réactivité de ses groupes fonctionnels, groupe cétonique, groupe éther, groupe méthylénique actif. Parfois plusieurs de ces groupes participent simultanément à la réaction et on obtient des composés hétérocycliques du type de l'isoxazolone ou de la pyrazolone.

Action de l'hydrazine et de ses dérivés.

β -NAPHTYL-PYRAZOLONE.

Dans le cas de l'hydrazine, l'hydrazone qui doit se former en premier lieu se cyclise immédiatement en naphtyl-pyrazolone d'après le schéma :

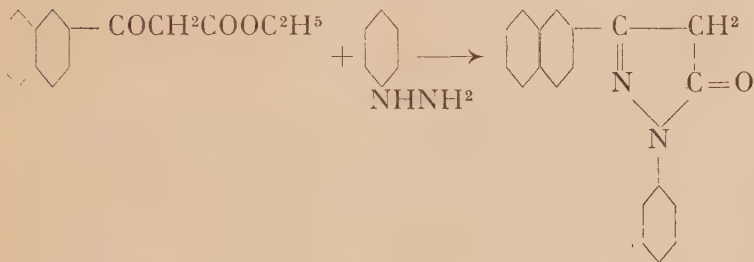


On chauffe au bain-marie 3 gr. d'éther β -naphtoyl-acétique avec 1 gr. d'hydrazine hydratée, dissous dans 10 gr. d'alcool et on y ajoute une goutte d'acide acétique. Au bout de 4 à 6 heures il se forme un précipité de cristaux jaune-grisâtre. On essore et on lave avec un peu d'alcool. Après recristallisation de l'alcool on obtient des cristaux blanc qui fondent à 190° C.

Analyse. — 0,0902 gr. de substance ont dégagé 9,75 cm³ d'azote à 768 mm. Hg et 20° C.; d'où trouvé % N 13,01; calculé pour C¹³H¹⁰ON²; N 13,33.

De même, avec la phénylhydrazine on obtient la :

PHENYL (1)- β -NAPHTYL (3) -PYRAZOLONE (5).

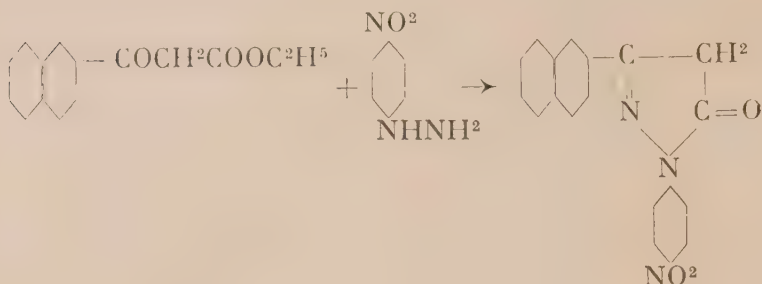


Pour cela, on chauffe au bain-marie 5 gr. d'éther β -cétonique avec 2,5 gr. de phénylhydrazine et une goutte d'acide acétique sans autre solvant. Après 4 heures on laisse refroidir et la phénylpyrazolone ainsi formée se précipite. On essore, lave, et fait recristalliser dans un minimum d'alcool.

F : 127, 5° C.

Analyse. — 0,0692 gr. de substance ont dégagé 5,90 cm³ d'azote, mesuré à 22,5° C. et 762 mm. Hg; d'où trouvé % N 9,63 calculé pour C¹⁹H¹⁴ON²; N 9,79.

PARANITROPHENYL (1)- β -NAPHTYL (3) -PYRAZOLONE (5).



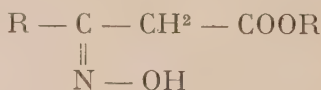
On chauffe au bain-marie 5 gr. d'éther β -cétonique avec 3,25 gr. de p-nitrophénylhydrazine, dissous dans 30 cm³ d'alcool et 2 cm³ d'acide acétique. La réaction est terminée après 2 heures et la pyrazolone est recristallisée du chlorobenzène.

F : 235° C.

Analyse. — 0,1015 gr. de substance ont donné 0,2566 gr. de CO² et 0,0380 gr. de H²O; 0,0850 gr. de substance ont dégagé 9,15 cm³ d'azote, mesuré à 21° C. et 762 mm. Hg.

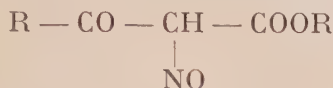
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ¹³ O ³ N ³
C %	68,95	68,88
H %	4,10	3,93
N %	12,23	12,69

Le groupe cétonique des éthers β -cétoniques réagit facilement avec le chlorhydrate d'hydroxylamine en fournissant l'oxime correspondante.

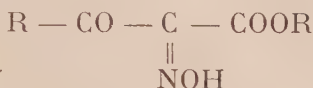


Dans certains cas, il n'est pas possible d'isoler cette oxime car elle subit une cyclisation tout à fait comparable à celle des hydrazones précédentes et on obtient directement le composé cyclique ou isoxazolone.

L'action du nitrite de sodium permet au contraire de transformer le groupe méthylénique— CH² — en groupe isonitroso et on sait que le nitroso ainsi obtenu :



est tautomètre avec l'oxime :



de l'éther dicétonique :



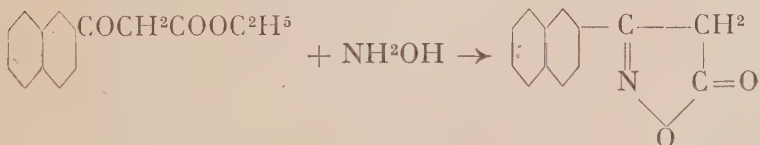
C'est d'ailleurs par hydrolyse de ces oximes que MM. Bouveault et Wahl ont réussi à préparer les premiers éthers dicétoniques :



Action de l'hydroxylamine.

β-NAPHTYL-ISOXAZOLONE.

Dans le cas du β-naphtoylacétate d'éthyle nous n'avons pas pu isoler l'oxime qui se transforme immédiatement en β-naphtyl-isoxazolone.



Dans un mortier on mélange intimement 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine avec 0,5 gr. d'acétate de soude que l'on extrait avec 5 à 10 cm³ d'alcool méthylique. On filtre et on chauffe cette solution au bain-marie pendant 1 heure avec 2,5 gr. de l'éther β-naphtoyl-acétique. Il se

forme un précipité blanc. Après l'avoir essoré et lavé à l'alcool on le fait recristalliser dans l'alcool. Cristaux blancs ;

F : 159° C.

Analyse. — 0,0188 gr. de substance ont dégagé 2,8 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 764 mm. Hg ; d'où trouvé % N 6,52 ; calculé pour C¹³H⁹O²N ; N 6,63.

ISONITROSO-β-NAPHTOYL-ACÉTATE D'ÉTHYLE.



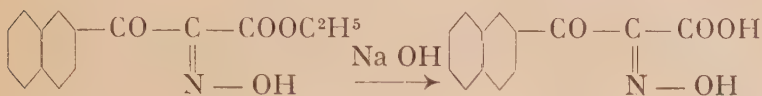
Pour la préparation de cet oxime on emploie la méthode de Wolff. 5 gr. de l'éther β-naphtoyl-acétique sont dissous dans 60 cm³ d'acide acétique cristallisable et placée dans une éprouvette qui est fermée par un bouchon à trois trous et refroidie à 1° C. par de la glace. L'un des trous du bouchon porte un tube entonnoir allant jusqu'au fond de l'éprouvette, le second un thermomètre et le troisième un petit tube en communication avec une trompe à eau. Par l'ampoule on fait arriver une solution de 2 gr. de NaNO² dans 5 à 10 cm³ d'eau pendant qu'on aspire par la trompe. On introduit le nitrite goutte à goutte, de sorte qu'au bout d'une heure tout soit ajouté et on maintient la température constamment à 0° C.

Vers la fin de la réaction, l'oxime commence à cristalliser. On verse alors la solution sur de la glace pilée. Il se dépose une huile qui abandonne un corps blanc que l'on fait recristalliser du benzène et on obtient de belles plaquettes blanches qui fondent à 153° C.

Analyse. — 0,0725 gr. de substance ont dégagé 3,30 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C et 756 mm Hg, d'où trouvé % N 5.12 ; calculé pour C¹⁵H¹⁴O⁴N ; N 5,15.

Tandis que dans le cas de l'éther β -naphtoyl-acétique lui-même il n'est pas possible d'isoler l'acide par saponification, il nous a été possible de préparer l'acide de l'oxime, c'est-à-dire l'acide isonitroso β -naphtoyl-acétique.

ACIDE- β -NAPHTYL(3) -CÉTO(2) -ISONITROSO-PROPIONIQUE.



Cet acide se forme par l'action de la soude diluée sur l'oxime précédente.

On chauffe à l'ébullition 0,5 gr. d'oxime avec 10 cm³ de soude à 3 % pendant 10 minutes. La solution est devenue verte et on laisse refroidir. On la rend acide et il se dépose un précipité violet-noir qui après avoir été essoré et redissous dans le carbonate de sodium à 10 % est reprécipité avec de l'acide chlorhydrique.

Cristaux très fins et légèrement colorés.

F : 140° C.

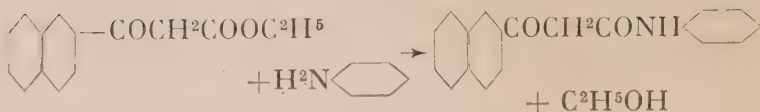
Analyse. — 0,0620 gr. de substance ont dégagé 3,05 cm³ d'azote ; mesuré à 21° C. et 760 mm. Hg ; d'où trouvé % N 5,58 ; calculé pour C¹³H⁹O⁴N ; N 5,76.

Condensation de l'éther β -naphtoyl-acétique avec l'aniline.

Nous avons vu dans l'introduction que la condensation d'un éther acétylacétique avec une amine, surtout une amine aromatique, peut fournir des colorants insolubles et qui sont utilisés comme colorants pour laques.

Nous avons donc réalisé la condensation de l'éther β -cétonique avec l'aniline et nous avons obtenu la : β -naphtoyl (3) -acéto-anilide.

β -NAPHTOYL(3)-ACÉTO-ANILIDE.



Pour la préparation on opère comme suit :

1 gr. de l'éther β -cétonique et 1,2 gr. d'aniline sont dissous dans 10 cm³ de toluène. On y ajoute une goutte d'acide chlorhydrique et on chauffe au bain-marie pendant 1 heure et puis pendant 2 heures sur une petite flamme. A ce moment le produit de la condensation commence à cristalliser.

On laisse refroidir et on verse le tout dans 30 cm³ d'éther. L'excès de l'aniline est enlevé par l'acide chlorhydrique dilué et l'anilide, peu soluble dans l'éther, se dépose. On le fait recristalliser dans un peu d'alcool et on obtient des fins cristaux blancs, fondant à 130-131° C.

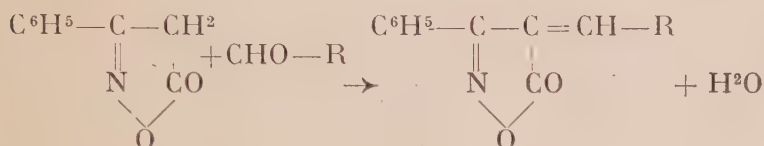
Analyse. — 0,0825 gr. de substance ont dégagé 3,4 cm³ d'azote ; mesuré à 19° C. et 752 mm. Hg ; d'où trouvé % N 4,66 ; calculé pour C¹⁹H¹⁵O²N ; N 4,84.

Dérivés des isoxazolones.

Dans les éthers β -cétoniques, on sait que le groupe — CH² — situé entre deux groupements CO, l'un cétonique et l'autre carboxylique, possède une grande réactivité qui justifie l'intérêt et l'importance de ces éthers cétoniques. Or cette réactivité se retrouve intacte dans les dérivés hétérocycliques qui se forment si facilement en traitant les éthers β -cétoniques par l'hydroxylamine. M. A. Wahl (1) a montré en particulier que la phénylisoxa-

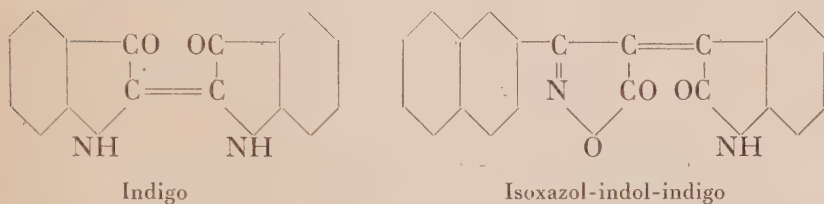
(1) A. Wahl et A. Meyer, *Bull. Soc. chim.*, 3 (1908), 951 ; *C. R.* 146 (1908), 638 ; A. Meyer, Thèse Paris, 1909.

zalone se condense aisément avec les aldéhydes en donnant des corps colorés de formule :

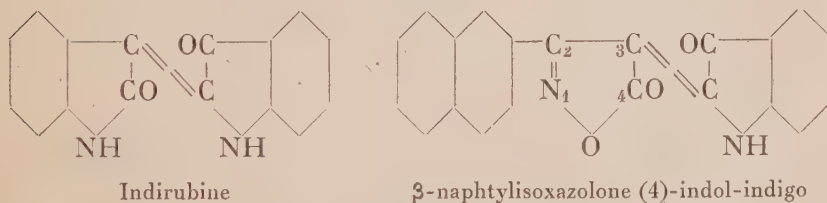


L'introduction de groupes auxochromes permet de transformer ces corps en matières colorantes.

Si on remplace dans la réaction précédente les aldéhydes par l'isatine, on obtient des composés intensément colorés qui sont à rapprocher de l'indigo.



Si dans ces condensations, on remplace l'isatine elle-même par son chlorure, M. Wahl (1) a également montré qu'on obtient des composés isomères des précédents, où la liaison des deux noyaux hétérocycliques se fait alors en —3 —2' et qui sont à rapprocher de l'indirubine.

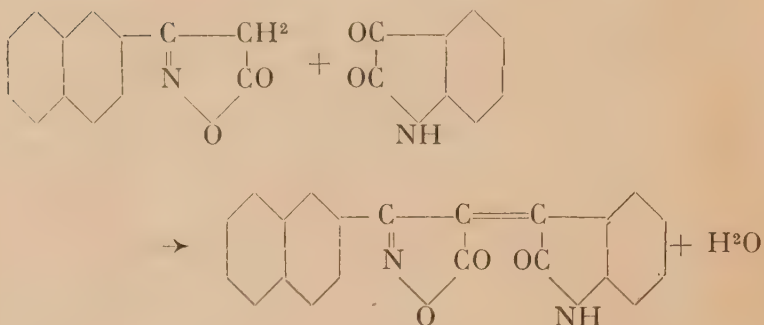


Ces colorants sont malheureusement dénués de tout intérêt pratique car le noyau isoxazolonique s'ouvre sous l'influence des alcalis les plus faibles.

(1) A. Wahl. *Annales de Chimie et de Phys.*, 17 (1909), 364.

Ayant préparé précemment la β -naphtylisoxazolone il m'a paru intéressant de généraliser avec elle les réactions précédentes.

CONDENSATION DE LA β -NAPHTYLISOXAZOLONE
AVEC L'ISATINE.



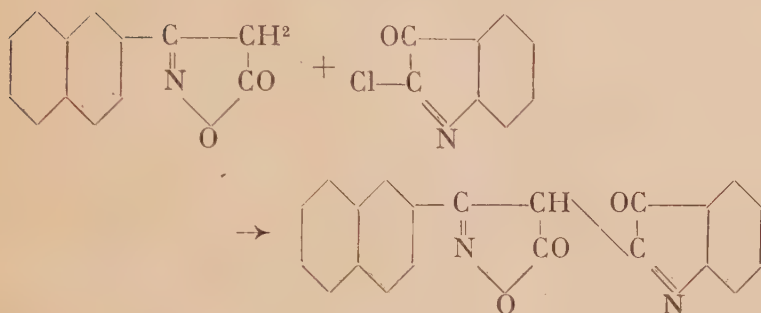
La condensation se fait aisément en présence de pipéridine.

1 gr. de β -naphtylisoxazolone et 0,8 gr. d'isatine sont dissous dans 1 cm³ d'alcool ; on y ajoute 2 gouttes de pipéridine et on chauffe au bain-marie pendant 4-5 heures. La solution devient d'abord verte et puis presque noire. Après refroidissement il se dépose un précipité noir. On fait recristalliser dans l'alcool et on obtient des cristaux brun-rouge, qui fondent à 258° C.

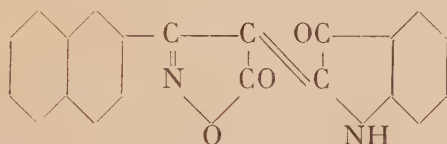
Analyse. — 0,0515 gr. de substance ont dégagé 3,7 cm³ d'azote ; mesuré à 18° C. et 744 mm. Hg ; d'où trouvé % N 8,10 ; calculé pour C²¹H¹²O³N² ; N 8,24.

CONDENSATION DE LA β -NAPHTYLISOXAZOLONE
AVEC LE CHLORURE D'ISATINE.

β -NAPHTYLISOXAZOLONE-2-INDOL-INDIGO.



qui se transpose en :



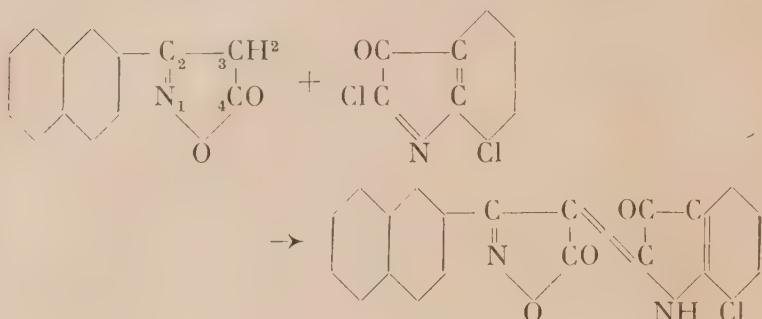
On chauffe dans un petit ballon 5 gr. d'isatine dissous dans 40 cm³ de benzène anhydre avec 5 gr. de pentachlorure de phosphore. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on refroidit et on essore le chlorure d'isatine ainsi formé. 1,5 gr. de ce chlorure d'isatine sont alors chauffés au bain-marie avec 1,5 gr. de la β -naphtylisoxazolone, dissous dans 20 cm³ de benzène anhydre. Après une 1/2 heure le produit de la condensation se dépose en cristaux violet-noir. On essore et on lave avec du benzène chaud et puis on fait recristalliser dans le chloroforme.

Aiguilles fines et longues d'une coloration rouge foncé.

F : 250° C.

Analyse. — 0,0500 gr. de substance ont dégagé 3,7 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 768 mm. Hg ; d'où trouvé % N 8,52 ; calculé pour C²¹H¹²O³N² ; N 8,71.

β -NAPHTYLISOXAZOLONE (2)-CHLOR (7)-INDOLINDIGO.



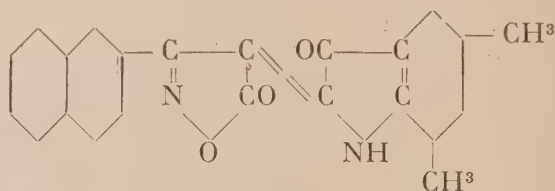
On remplace dans la préparation précédente le chlorure d'isatine par le chlorure de chlorisatine. Il se dépose des cristaux rouges que l'on fait recristalliser du chloroforme.

Cristaux violets.

F : 224-226° C.

Analyse. — 0,0633 gr. de substance ont dégagé 4,2 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 754 mm. Hg ; d'où trouvé % N 7,45 ; calculé pour C²¹H¹¹O³N²Cl ; N 7,54.

β -NAPHTYLISOXAZOLONE (2)-DIMÉTHYL-5.7-INDOLINDIGO.



Ce corps se forme par condensation de la β -naphthylisoxazolone avec le chlorure de diméthyl —5.7— isatine.

Cristaux violets foncés (chloroforme).

F : 190-191° C.

Analyse. — 0,0899 gr. de substance ont dégagé 5,85 cm³ d'azote ; mesuré à 21° C. et 768 mm. Hg ; d'où trouvé % N 7,46 ; calculé pour C²³N¹⁶O³N²Cl ; N 7,61.

CHAPITRE IV

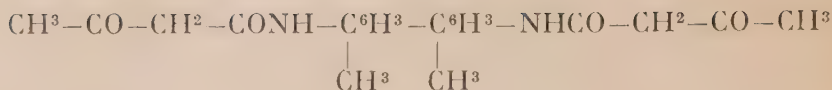
Matières colorantes.

Comme je l'ai sommairement indiqué dans l'introduction, les éthers acétylacétiques sont susceptibles de donner naissance à d'intéressantes matières colorantes. Les plus connues se rattachent aux pyrazolones, obtenues en condensant une molécule d'éther β -cétonique avec une molécule d'hydrazine ou d'un de ses dérivés.

Le premier colorant de cette série, étudié et découvert par Ziegler en 1884, porte le nom de Tartrazine. C'est un colorant acide pour laine qui est encore employé couramment aujourd'hui. De nombreux colorants du même groupe ont été décrits et certains sont fabriqués industriellement : Jaune lumière solide, Erioflavine, Jaune polaire.

A ces colorants, où l'éther β -cétonique intervient pour la préparation de la pyrazolone, est venue s'ajouter plus récemment une autre série où l'éther β -cétonique intervient directement. En effet, ces éthers sont susceptibles de se combiner aux sels de diazonium et on a constaté que les anilides de ces éthers fournissaient par combinaison avec les diazoïques simples des colorants jaunes ou orangés dont la nuance et les qualités tinctoriales présentent un intérêt technique justifiant parfois des fabrications nouvelles.

Par exemple, la diamide substituée qu'on obtient en traitant l'o-tolidine par deux molécules d'éther acétylacétique :



constitue dans le commerce le Naphtol ASG ou Naphtazol N.J.

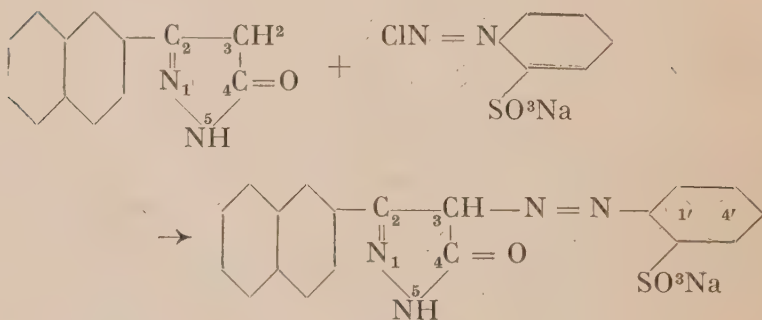
Ce produit en solution alcaline présente une affinité suffisante pour « teindre », même à froid, le coton en nuance grise à peine visible. Le coton ainsi traité est plongé dans un bain d'un diazoïque neutre et il se développe alors une coloration jaune à orangée selon l'amine qui a été diazotée.

C'est par ces procédés qu'on obtient les jaunes dans la série des colorants dits de Naphtol AS, dont l'importance est actuellement de tout premier ordre.

Il nous a paru intéressant par conséquent d'examiner ce que deviendraient les nuances et les qualités tinctoriales des colorants du groupe de la pyrazolone lorsqu'on remplace l'éther acétylacétique utilisé industriellement par son homologue l'éther β -naphtoylacétique.

ACIDE-[BENZÈNE-AZO (3)- β -NAPHTYL (2)-PYRAZOLONE (4)]-SULFONIQUE.2'.

Sel de sodium :



1,1 gr. de β -naphtylpyrazolone sont dissous dans 3 cm³ NaOH. On y ajoute 2 gr. de Na²CO³ et 40 cm³ d'eau et on

refroidit à 0° C. Dans ce mélange on verse le sel diazoïque de l'acide o-sulfanilique, préparé comme suit :

On dissout 1,5 gr. d'acide o-sulfanilique dans 10 cm³ de carbonate de Na, on y ajoute 1,3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et alors, après avoir refroidi à 0° C., une solution d'environ 0,8 gr. de nitrite de soude dans 5 cm³ d'eau.

Par suite de la copulation le mélange devient jaune-orange. On chauffe alors à l'ébullition et le colorant est précipité avec du sel marin, puis recristallisé de l'alcool dilué.

Cristaux orangés.

Analyse. — 0,0757 gr. de substance ont dégagé 8,4 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 765 mm. Hg ; d'où trouvé % N 12,72 ; calculé pour C¹⁹H¹³O⁴N⁴SNa ; N 13,18.

0,0154 gr. de substance ont donné 0,0154 gr. de Na²SO⁴ ; d'où trouvé % Na 5,10 ; calculé pour C¹⁹H¹³O⁴N⁴SNa ; Na 5,41.

ACIDE-[BENZÈNE-AZO-(3)-β-NAPHTYL (2)-PYRAZOLONE (4)]-
SULFONIQUE(3').

Dans la préparation précédente l'acide o-sulfanilique est remplacé par son isomère l'acide métanilique et on obtient un colorant orange-brun.

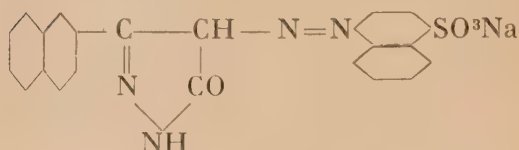
Analyse. — 0,0886 gr. de substance ont dégagé 10,1 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 765 mm. Hg ; d'où trouvé % N 12,96 ; calculé pour C¹⁹H¹³O⁴N⁴SNa ; N 13,18.

ACIDE-[BENZÈNE-AZO(3)-β-NAPHTYL(2)-PYRAZOLONE(4)]-
SULFONIQUE(4').

On fait la copulation sur l'acide p-sulfanilique ; colorant orangé.

Analyse. — 0,0805 gr. de substance ont dégagé 9 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 756 mm. Hg ; d'où trouvé 12,85 % N ; calculé N 13,18.

ACIDE-[NAPHTALÈNE-AZO(3)-β-NAPHTYL(2)-
PYRAZOLONE(4)]-SULFONIQUE (4').

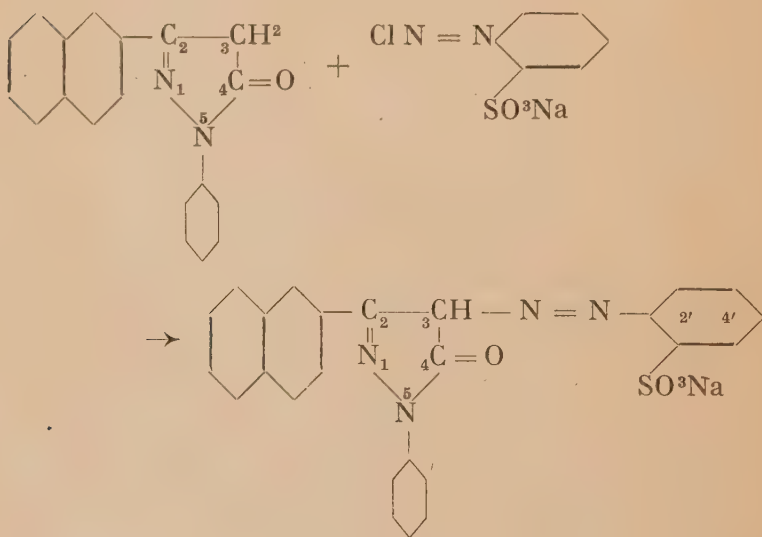


Le composé diazoïque est formé par le naphthionate de soude ; colorant orange foncé.

Analyse. — 0,0650 gr. de substance ont dégagé 6,7 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 756 mm. Hg ; d'où trouvé % N 11,70 ; calculé pour C²³H¹⁵O⁴N⁴SN_a ; N 12,18.

ACIDE-[BENZÈNE-AZO(3)-β-NAPHTYL(2)-PHÉNYL(5)-
PYRAZOLONE(4)]-SULFONIQUE (2').

Sel de Sodium :



Ces colorants se préparent de la même façon que les précédents. Colorant orangé.

Analyse. — 0,0852 gr. de substance ont dégagé 8,4 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 760 mm. Hg ; d'où trouvé % N 11,53 ; calculé pour C²⁵H¹⁷O⁴N⁴SNa ; N 11,36.

ACIDE-[BENZÈNE-AZO(3)-β-NAPHTYL(2)-PHÉNYL(5)-
PYRAZOLONE(4)]-SULFONIQUE (3').

Colorant également orangé.

Analyse. — 0,1301 gr. de substance ont dégagé 12,7 cm³ d'azote ; mesuré à 19° C. et 756 mm. Hg ; d'où trouvé % N 11,12.

ACIDE-[BENZÈNE-AZO(3)-β-NAPHTYL(2)-PHÉNYL(5)-
PYRAZOLONE(4)]-SULFONIQUE(4').

Colorant orange foncé.

Analyse. — 0,0852 gr. de substance ont dégagé 8,4 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 760 mm. Hg ; d'où trouvé % N 11,10.

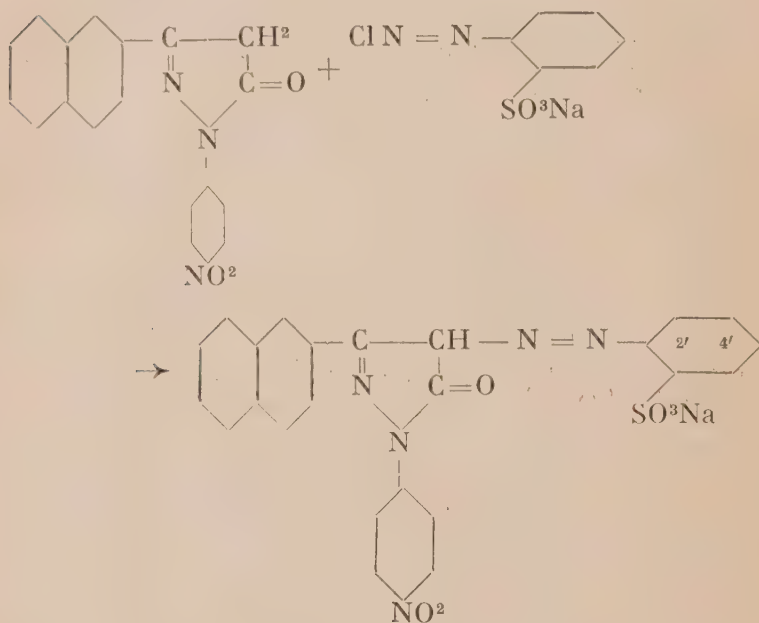
ACIDE-[NAPHTALÈNE-AZO(3)-β-NAPHTYL(2)-PHÉNYL(5)-
PYRAZOLONE(4)]-SULFONIQUE(4').

La copulation avec le naphthionate de sodium diazoté donne un colorant rouge.

Analyse. — 0,0792 gr. de substance ont dégagé 7,1 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 760 mm. Hg ; d'où trouvé % N 10,27 ; calculé pour C²⁹H¹⁹O⁴N⁴SNa ; N 10,33.

ACIDE-[BENZÈNE-AZO(3)- β -NAPHTYL(2)-
[NITRO(4'') PHÉNYL] (5) PYRAZOLONE(4)]-SULFONIQUE(2')

Sel de Sodium :



On opère comme dans les préparations précédentes.

Colorant orangé.

Analyse. — 0,0880 gr. de substance ont dégagé 10,1 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 755 mm. Hg ; d'où trouvé % N 12,99 ; calculé pour C²⁵H¹⁶O⁶N⁵SNa ; N 13,03.

ACIDE-[BENZÈNE-AZO(3)- β -NAPHTYL(2)-
[NITRO(4'') PHÉNYL] (5) PYRAZOLONE(4)]-SULFONIQUE(3').

Colorant orangé.

Analyse. — 0,0753 gr. de substance ont dégagé 10,0 cm³ d'azote ; mesuré à 21° C. et 753 mm. Hg ; d'où trouvé % N 12,85.

ACIDE-[BENZÈNE-AZO(3)- β -NAPHTYL(2)-
[NITRO(4'') PHÉNYL] (5) PYRAZOLONE(4)]-SULFONIQUE(4').

Colorant jaune-brun.

Analyse. — 0,1250 gr. de substance ont dégagé 14,5 cm³ d'azote ; mesuré à 21° C. et 758 mm. Hg ; d'où trouvé % N 12,90.

ACIDE-[NAPHTALÈNE-AZO(3)- β -NAPHTYL(2)-
[NITRO(4'') PHÉNYL] (5) PYRAZOLONE(4)]-SULFONIQUE(4').

Avec le naphtionate de sodium comme composé diazoïque on obtient un colorant rouge.

Analyse. — 0,1256 gr. de substance ont dégagé 12,7 cm³ d'azote ; mesuré à 20° C. et 768 mm. Hg ; d'où trouvé % N 11,92 ; calculé pour C²⁹H¹⁸O⁶N⁵SNa ; N 11,69.

Etudes des matières colorantes de la naphtylpyrazolone.

Afin de comparer commodément les nuances des différents colorants décrits dans le précédent chapitre, je les ai teints sur laine dans des conditions semblables. Comme ces colorants sont peu solubles dans l'eau, j'ai opéré la teinture de la manière suivante : on plonge les échevaux de laine pesant chacun 10 gr. préalablement humectés, dans le bain porté à 40° C. et contenant 3-4 % d'acide acétique. On ajoute peu à peu une solution alcoolique du colorant et on élève la température jusqu'au bouillon. Toutes les teintures sont faites en utilisant 3 % de colorant par rapport au poids de la laine.

Les nuances obtenues sont indiquées dans le tableau ci-après :

Bases	o-sulfanil	m-sulfanil	p-sulfanil	naphtionate
Pyrazolone	jaune	jaune orangé	jaune foncé	orangé foncé
Phényl pyrazolone	jaune orangé	jaune orangé	jaune orangé	rouge brique
p-nitro-phényl- pyrazolone	jaune foncé	jaune	jaune	rouge orangé

On voit dans le tableau que la position du groupe sulfonique de l'acide aminobenzène sulfonique diazoté modifie très légèrement la nuance.

Le remplacement du noyau benzénique par le noyau naphtalénique donne une nuance nettement plus rouge. Si on considère les substitutions sur le copulant, on voit également que les phénylpyrazolones sont plus rouges que les pyrazolones simples. Ainsi le colorant obtenu avec la phénylpyrazolone et l'acide naphtionique est rouge-brique alors que celui de la pyrazolone simple et du même acide naphtionique est orangé.

L'introduction d'un groupe nitro en p- de l'azote éclaircit à nouveau la nuance.

Enfin, il m'a paru intéressant d'examiner les qualités tinctoriales de ces colorants, quoique les difficultés rencontrées dans leurs préparations excluent actuellement toute utilisation pratique.

La solidité à la lumière a été étudiée en exposant les échantillons de ces teintures, dont une partie était masquée, à la lumière du jour pendant 42 jours (fin mars au début mai). En même temps deux teintures avec deux colorants du commerce : Pyrazolone jaune J (4-benzène-azo-I-p-sulfo-benzène-méthyl (3)-hydroxy(5)-pyrazol) et la Cocceïne orange W (acide benzène-azo-benzène-azo- β -naphtol-6.8-disulfonique) de la Société des Matières colorantes de Saint-Denis, ont été soumises à la même épreuve.

Le tableau suivant nous montre les résultats obtenus :

Bases	o-sulfanil	m-sulfanil	p-sulfanil	naphtionate
Pyrazolone	inaltéré	inaltéré	très légèr ^t passé	inaltéré
Phényl- pyrazolone	légèrement passé	très légèr ^t passé	inaltéré	très légèr ^t passé
p-nitro-phényl- pyrazolone	inaltéré	très légèr ^t passé	inaltéré	légèrement passé

Les colorants de comparaison sont restés sensiblement inchangés tandis que le tableau indique empiriquement les altérations des nouveaux colorants sous l'influence de la lumière. Ils représentent cependant une très bonne solidité à la lumière, sauf les dérivés naphtioniques qui ont le plus changé.

SOLIDITÉ AU LAVAGE.

Pour éprouver la solidité des nouveaux colorants au lavage j'ai immergé les échantillons teints, pendant une demi-heure, en présence de la laine blanche, dans une solution contenant 10 gr. de savon de Marseille et 0,5 gr. Na^2CO^3 par litre (1) et chauffée à 40-50° C.

Bases	o-sulfanil	m-sulfanil	p-sulfanil	naphtionate
Pyrazolone	léger changement	changement	changement	changement
Phényl- pyrazolone	inaltéré	léger changement	changement	léger changement
p-nitro-phényl- pyrazolone	inaltéré	inaltéré	inaltéré	inaltéré

1. D'après *Verfahren, Normen und Typen für Prüfung und Beurteilung der Echtheitseigenschaften von Färbungen auf Wolle, Baumwolle, Seide etc.* (Edition 1935).

Le troisième tableau nous montre que ces nouveaux colorants sont moins solides au lavage, sauf cependant les dérivés de la p-nitro-phényl-pyrazolone qui résistent très bien à cette épreuve.

CONCLUSIONS

Ce travail comprend l'étude de quelques dérivés qui se rattachent à l'acide β -naphtoïque et des réactions qu'ils présentent.

La préparation de quantités importantes de cet acide est entourée de difficultés : l'étude des divers procédés qui peuvent être utilisés à cet effet m'a conduit à faire parmi eux le choix de deux méthodes. D'une part la transformation du β -naphtalène sulfonate de sodium en nitrile en le chauffant avec du ferrocyanure de potassium, puis hydrolyse du cyano β -naphtalène. D'autre part, j'ai préparé, au départ de méthyl- β -naphtalène par l'intermédiaire des dérivés halogénés l'aldéhyde β -naphtoïque qui a été oxydé en acide.

Ayant ainsi obtenu transitoirement l'aldéhyde β -naphtoïque j'en ai préparé quelques nouveaux dérivés. Ainsi cet aldéhyde a été condensé avec l'oxindole et ses homologues et aussi avec la meta toluylène diamine ce qui a fourni un colorant acridinique.

Le β -naphtoate d'éthyle a ensuite été condensé avec l'éther acétique sous l'influence du sodium et a fourni le β -naphtoyl acétate d'éthyle qui a été isolé sous la forme de son sel de cuivre. Cet éther β -cétonique avait déjà été décrit mais il avait été obtenu par la scission du naphtoylacétylacétate d'éthyle lui-même préparé par la réaction du chlorure de β -naphtoyl sur l'éther acétylacétique sodé.

Comme cet éther avait été à peine étudié j'en ai préparé

un certain nombre de dérivés fonctionnels : oximes, dérivé nitrosé, isoxazolones, mais plus particulièrement les pyrazolones : phénylpyrazolones, nitrophénylpyrazolones, qui ont ensuite servi à préparer des colorants azoïques. Ces colorants, dont certains ont été obtenus à l'état cristallisé ont été analysés et on en a examiné les propriétés tinctoriales ainsi que la solidité des teintures.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Constitution de la Cellulose.

Vu et approuvé :

Paris, le 27 juin 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

2404. — Imprimerie Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 7-37.
